

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/104368 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C11D 3/00**,  
3/37, 3/02, 3/12, 3/20, 11/00

[DE/DE]; Am Borsberg 44, 51375 Leverkusen (DE).  
**HARDACKER, Ingo** [DE/DE]; Butenfeld 6, 46499  
Hamminkeln (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05603

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. Mai 2003 (28.05.2003)

(74) **Anwalt: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT  
AUF AKTIEN**; Patente (VTP), 40191 Düsseldorf (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AU, BR, CA, CN, DZ,  
ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RU, SG, UA, US, ZA.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 25 115.0 6. Juni 2002 (06.06.2002) DE

(84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): HENKEL KOMANDITGESELLSCHAFT  
AUF AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf  
(DE).

**Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): KESSLER, Arnd**

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.*

(54) **Title: USE OF POLYMER MATRICES CONTAINING AN ACTIVE SUBSTANCE FOR WASHING DISHES IN A DISH-  
WASHER**

(54) **Bezeichnung: VERWENDUNG WIRKSTOFFHALTIGER POLYMERMATRIZES BEIM MASCHINELLEN GESCHIRR-  
SPÜLEN**

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of a polymer matrix containing at least one agent which can be released from the  
matrix and has anti-corrosive properties for glassware during washing and/or rinsing processes of a dishwasher, in order to release  
the agent/s having anti-corrosive properties for glassware from the polymer matrix during the washing and/or rinsing processes of  
the dishwasher.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft die Verwendung einer wirkstoffhaltigen Polymermatrix, mit einem Gehalt an we-  
nigstens einem Agens, das aus der Matrix freigesetzt werden kann und das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Rei-  
nigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, zur Freisetzung des (der) für den Korrosionsschutz  
der Glaswaren wirksamen Agens (Agentien) aus der Polymermatrix in den Reinigungs- und/oder Spülvorgängen der Geschirrspül-  
maschine.

WO 03/104368 A1

### **„Verwendung wirkstoffhaltiger Polymermatrizes beim maschinellen Geschirrspülen“**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von wirkstoffhaltigen Polymermatrizes für den Korrosionsschutz von Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine, Zusammensetzungen zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine zu dem angegebenen Zweck und Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine.

Die Korrosion von Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ist ein seit langem bekanntes Problem, das zum einen auf dem Austreten von Mineralien aus der Glaszusammensetzung, begleitet von mit einer Hydrolyse des Silikat-Netzwerks beruht, andererseits aufgrund einer Abscheidung von Silikatmaterial auf den Glaswaren erfolgt. Beide Phänomene können bei mehrfachem Waschen in einer Geschirrspülmaschine zu Schädigungen der Glasoberflächen führen, wobei Trübungen, Kratzer, Schlieren oder dergleichen Verbraucherunzufriedenheit hervorrufen.

Im Stand der Technik wird unter anderem die Verwendung von Zink zur Überwindung dieser Probleme vorgeschlagen.

Nach der Lehre der amerikanischen Patentschrift **US 3,677,820** (Whirlpool) verhindert beispielsweise ein im Innenraum der Geschirrspülmaschine angebrachter Zinkstreifen die Korrosion von Glasoberflächen während des Reinigungsvorgangs.

Die europäische Patentanmeldung **EP 0 383 482** (Procter & Gamble) beschreibt schließlich maschinelle Geschirrspülmittel, enthaltend unlösliche Zinksalze, die sich durch einen verbesserten Glaskorrosionsschutz auszeichnen. Die unlöslichen Zinksalze müssen zur Erzielung eines derartigen Effekts eine Partikelgröße unterhalb 1,7 Millimeter aufweisen.

Die internationale Patentanmeldung **WO 00/39259** (Reckitt Benckiser) offenbart wasserlösliche Gläser nach DIN ISO 719, die mindestens einen glaskorrosionsinhibierenden Wirkstoff enthalten, dessen Gewichtsanteil am Glas nicht mehr als 85 Gew.-% beträgt und der unter den Bedingungen des Reinigungs- und/oder Spülgangs aus diesem Glas freigesetzt wird.

Dieser Stand der Technik weist aber einige Nachteile auf. Beim Einsatz schlecht löslicher Zinkverbindungen ist die Sicherstellung eines ausreichenden Gehalts an korrosionsinhibierendem Agens in der Reinigungsflotte kompliziert. Darüber hinaus kann die Aktivsubstanz immer nur in dem Programmgang (d.h. Vor-, Hauptreinigungs- oder Klarspülgang) wirken, für den das entsprechende Produkt eingesetzt wird. Lediglich die Zusammensetzungen des letztgenannten

Standes der Technik sind bisweilen in der Lage, ihre Wirkung bereits im Vorwaschgang und/oder einem der Zwischenspülgänge zu entfalten. Hier stehen aber die Schwierigkeiten bei der Verarbeitung von Gläsern und die hohen Herstellkosten der wirtschaftlichen Produktion und Vermarktung entgegen. Zudem lassen sich in die Gläser nur bestimmte, innerhalb enger Bereiche befindliche, Mengen an Korrosionsschutzmittel einarbeiten, da die Eigenschaften der Gläser sonst nachteilig verändert werden.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein maschinelles Geschirrspülmittel bereitzustellen, das auch bei wiederholter Benutzung die Oberflächen gläsernen Spülguts nicht korrosiv verändert, insbesondere keine Trübungen, Schlieren oder Kratzer aber auch kein Irisieren der Glasoberflächen verursacht. Dabei sollten die Nachteile des Standes der Technik weitgehend vermieden werden. Insbesondere sollte ein Produkt bereitgestellt werden, das universell in verschiedenen Programmgängen einsetzbar ist, sich dabei durch eine einfache und kostengünstige Herstellungsweise auszeichnet und variierende Mengen an aktivem Agens enthalten kann. Daneben sollte eine möglichst breite Formvielfalt realisierbar sein, um sich verändernden Verbrauchergewohnheiten Rechnung tragen zu können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform die Verwendung einer wirkstoffhaltigen Polymermatrix mit einem Gehalt an einem Agens, das aus der Matrix freigesetzt werden kann und das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, zur Freisetzung des (der) für den Korrosionsschutz der Glaswaren wirksamen Agens (Agentien) aus der Polymermatrix in den Reinigungs- und/oder Spülvorgängen der Geschirrspülmaschine.

Durch die Verwendung einer wirkstoffhaltigen Polymermatrix als "Träger" eines oder mehrerer Agentien für den Korrosionsschutz von Glaswaren in einer Geschirrspülmaschine wird einerseits das im Stand der Technik bei der Verwendung löslicher Zinksalze für diesen Zweck beschriebene Problem vermieden, daß sich in erheblichem Umfang ein Niederschlag aus unlöslichen Salzen bildet, der sich in unerwünschter Weise auf dem Spülgut ablagert, andererseits werden auch die Nachteile der Inkorporation unlöslicher Zinkverbindungen vermieden, da die Matrix definierte Mengen an korrosionsschützendem Agens freisetzt. Dabei kann über die Art des Polymers, die Art des Korrosionsschutzmittels sowie die Zusammensetzung der wirkstoffhaltigen Polymermatrix ein für jeden Anwendungszweck maßgeschneidertes Produkt hergestellt werden, um stets nur eine solche Konzentration an aktiven Agentien freizusetzen, daß die Agentien für den Korrosionsschutz der Glaswaren wirksam sind, aber nicht in solch einer Konzentration vorliegen, daß die unerwünschte Bildung unlöslicher Salz in erheblichem Maße eintritt.

Im Gegensatz zu wasserlöslichen Gläsern bietet die erfindungsgemäße Verwendung den Vorteil, daß die wirkstoffhaltigen Polymermatrizes wesentlich günstiger und in höherer Formvielfalt hergestellt werden können. Durch die Auswahl wasserlöslicher oder wasserunlöslicher Polymere kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung sogar als Verpackung von maschinellen Geschirrspülmitteln oder als Körbchen, in das die Mittel eingebracht werden, formuliert werden. Es ist auch möglich, beide Arten der Einbringung miteinander zu kombinieren, indem beispielsweise ein Trägerkörbchen aus wasserunlöslicher, wirkstoffhaltiger Polymermatrix einen Polymerkörper aus wasserlöslicher, wirkstoffhaltiger Polymermatrix enthält. Solche Produkte können aus den verschiedenen Matrizes die aktiven Agentien zu unterschiedlichen Zeitpunkten unterschiedlich stark freisetzen, was zu einer optimalen Konzentration an Aktivsubstanz zu jedem Zeitpunkt des Reinigungsprogramms führt.

Die erfindungsgemäße Verwendung läßt sich demnach sowohl mit wasserunlöslichen als auch mit wasserlöslichen Polymeren oder Mischungen daraus realisieren. Bevorzugte Verwendungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e) umfaßt. Bezüglich der chemischen Zusammensetzung, der Mengenanteile und weiterer Einzelheiten wird auf die weiter unten stehenden Ausführungen verwiesen.

Die Polymere, die einzeln oder in Mischung miteinander die Polymermatrix bilden können, werden weiter unten beschrieben.

Als Wirkstoff enthalten die erfindungsgemäß verwendeten wirkstoffhaltigen Polymermatrizes mindestens ein Agens, das aus der Matrix freigesetzt werden kann und das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verwendungen stammt (stammen) das bzw. die für den Korrosionsschutz wirksame(n) Agens (Agentien), aus der Gruppe der Verbindungen von Zink, Aluminium, Silicium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirkonium, Mangan und/oder Lanthan.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Verwendungen sind dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die für den Korrosionsschutz wirksame(n) Agens (Agentien), aus der Gruppe der wasserunlöslichen Verbindungen von Zink, Aluminium, Silicium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirkonium, Mangan und/oder Lanthan stammt (stammen), wobei die Oxide der genannten Metalle bevorzugt und unter diesen Zinkoxid besonders bevorzugt ist.

Auch die Agentien, die einzeln oder in Mischung miteinander aus der Matrix freigesetzt werden können, werden weiter unten ausführlich beschrieben.



Weiterhin betrifft die Erfindung eine Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, enthaltend eine wirkstoffhaltige Polymermatrix, mit einem Gehalt an wenigstens einem Agens, das aus der Matrix freigesetzt werden kann und das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, zur Freisetzung des (der) für den Korrosionsschutz der Glaswaren wirksamen Agens (Agentien) aus der Polymermatrix in den Reinigungs- und/oder Spülvorgängen der Geschirrspülmaschine.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können dabei universell formuliert werden. So ist es beispielsweise möglich, erfindungsgemäße Vorweichmittel, Vorspülmittel, Reinigungsmittel für den Hauptspülgang oder Klarspülmittel bereitzustellen. Daneben können erfindungsgemäße Zusammensetzungen auch Kombinationsprodukte sein, die zwei oder mehrere der vorgenannten Mittel in sich vereinen. Auch die Formulierung erfindungsgemäßer Zusammensetzungen als Additionsprodukt, das beispielsweise in die Geschirrspülmaschine eingehängt wird, ist problemlos möglich. Die wirkstoffhaltige Polymermatrix kann teilchenförmig in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingearbeitet werden, sie kann aber auch ein kompakter Formkörper sein, der beispielsweise entweder ein Kern ist, welcher eine Mulde einer Reinigungsmitteltablette füllt, oder ein Formkörper, der als Additionsprodukt gleich einem Deo-Hänger in die Spülmaschine eingebracht wird. Auch Körbchen, welche für die Aufnahme von Reinigungsmitteltabletten geeignet sind, lassen sich aus der wirkstoffhaltigen Polymermatrix herstellen. Nicht zuletzt kann die wirkstoffhaltige Polymermatrix auch als Verpackung für maschinelle Geschirrspülmittel genutzt werden. Dies ist insbesondere bei vollständig wasserlöslichen wirkstoffhaltigen Polymermatrizes attraktiv, da der Verbraucher das Produkt nicht auspacken muß, den direkten Kontakt mit dem Produkt, der als unerwünscht empfunden wird, vermeidet und zudem andere Verpackungsmaterialien eingespart werden.

Besonders bevorzugt erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix

- a) 5 bis 99,5 Gew.-% eines oder mehrerer Polymere,
- b) 0,5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Agentien, die in der Lage sind, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen,
- c) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe

umfaßt.

Die Polymermatrix der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfaßt 5 bis 99,5 Gew.-% eines oder mehrerer Polymere. Der Begriff „Polymere“ kennzeichnet im Rahmen der folgenden Anmeldung in Anlehnung an die IUPAC-Definition Substanzen, die sich aus einem Kollektiv

chemisch einheitlich aufgebauter, sich in der Regel aber hinsichtlich Polymerisationsgrad, Molmasse und Ketten-Länge unterscheidender Makromoleküle zusammensetzt. Nach dieser die Entstehungsweise des Begriffs nicht berücksichtigenden IUPAC-Definition ist ein Polymer „eine Substanz, die aus einer Vielzahl von Molekülen aufgebaut ist, in denen eine Art oder mehrere Arten von Atomen oder Atom-Gruppierungen (sogenannte konstitutive Einheiten, Grundbausteine oder Wiederholungseinheiten) wiederholt aneinander gereiht sind“. Die unterschiedlich großen Makromoleküle eines Polymers sind aus so vielen gleichen oder ähnlichen niedermolekularen Bausteinen (Monomeren) aufgebaut, daß sich die physikalischen Eigenschaften der Substanz, besonders die Viskoelastizität, bei geringfügiger Erhöhung oder Reduzierung der Anzahl der Bausteine nicht mehr merklich ändern. Die Größe der Makromoleküle bedingt, daß sich die Endgruppen relativ wenig auf die Eigenschaften der Polymere auswirken, so daß auf ihre explizite Angabe in den nachstehend angegebenen Strukturformeln meist verzichtet wird.

Die die Matrix bildenden Polymere der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können dabei sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs sein. Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix 7,5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 12,5 bis 85 Gew.-%, weiter bevorzugt 15 bis 82,5 Gew.-% und insbesondere 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Polymere umfaßt, wobei die Gewichtsangaben sich auf die wirkstoffhaltige Polymermatrix beziehen.

Die mittlere Molmasse der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenen Polymere liegt vorzugsweise bei mindestens 5000 g/mol, besonders bevorzugt bei mindestens 10.000 g/mol und insbesondere bei mindestens 12.000 g/mol.

Wie bereits erwähnt, können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sowohl wasserunlösliche als auch wasserlösliche Polymere sowie Mischungen dieser Polymere enthalten. Erfindungsgemäß bevorzugte Zusammensetzungen auf der Basis wasserunlöslicher Polymermatrizes sind dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix ein oder mehrere wasserunlösliche Polymere aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polystyrol, Polyethylenterphthalat, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, der Polyurethane, der Polyamide sowie deren Mischungen umfaßt.

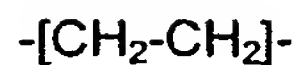
Als Polymermatrix sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Silicone bevorzugt geeignet. Unter den Silikonen sind wiederum die Siliconkautschuke besonders bevorzugt: Diese sind in den gummielastischen Zustand überführbare Massen, welche als Grundpolymere Polydiorganosiloxane enthalten, die Vernetzungs-Reaktionen zugängliche Gruppen aufweisen. Als solche kommen vorwiegend H-Atome, OH- und Vinyl-Gruppen in Frage, die sich an den Kettenenden befinden, aber auch in die Kette eingebaut sein können.

In diesen Systemen können neben dem Agens, das aus der Matrix freigesetzt werden kann und das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, auch Füllstoffe als Verstärker eingearbeitet werden, deren Art und Menge das mechanische und chemische Verhalten der Vulkanisate deutlich beeinflussen. Als Füllstoffe werden dabei insbesondere feinteilige Kieselsäuren, Kieselgur (Diatomeenerde), Titandioxid, Calciumcarbonat oder Eisenoxid verwendet. Die Matrix kann darüber hinaus durch anorganische Pigmente eingefärbt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind sowohl heiß- als auch kaltvulkanisierende Silicon-Kautschuke (high/room temperature vulcanizing = HTV/RTV) einsetzbar. Die HTV-Siliconkautschuke stellen meist plastisch verformbare, eben noch fließfähige Materialien dar, welche hochdisperse Kieselsäure sowie als Vernetzungskatalysatoren organische Peroxide [Benzoylperoxid, Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, t-butyl-Peroxybenzoat, Dicumylperoxid, organometallische Salze wie Dibutylzinndilaurat) enthalten und nach Vulkanisation bei Temperaturen  $>100^{\circ}\text{C}$  wärmebeständige, zwischen  $-100^{\circ}\text{C}$  und  $+250^{\circ}\text{C}$  elastische Siliconelastomere ergeben. Ein anderer Vernetzungsmechanismus besteht in einer meist durch Edelmetallverbindungen katalysierten Addition von SiH-Gruppen an Si-gebundene Vinyl-Gruppen, die beide in die Polymerketten bzw. an deren Ende eingebaut sind. Seit 1980 hat sich eine Flüssigkautschuk-Technologie (LSR = Liquid Silicone Rubber) etabliert, bei der zwei flüssige Siliconkautschuk-Komponenten über Additionsvernetzung in Spritzgießautomaten vulkanisiert werden. Bei den kalthärtenden oder RTV-Siliconkautschukmassen lassen sich Ein- und Zweikomponentensysteme unterscheiden. Die erste Gruppe (RTV-1) polymerisiert langsam bei  $20^{\circ}\text{C}$  unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit, wobei die Vernetzung durch Kondensation von SiOH-Gruppen unter Bildung von Si-O-Bindungen erfolgt. Die SiOH-Gruppen werden durch Hydrolyse von SiX-Gruppen einerseits intermediär aus einem Polymer mit endständigen OH-Gruppen und einem sogenannten Vernetzer  $\text{R-SiX}_3$  ( $\text{X} = -\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NHR}$ ) entstehenden Spezies gebildet. Bei Zweikomponentenkautschuken (RTV-2) werden als Vernetzer z. B. Gemische aus Kieselsäureestern (z. B. Ethylsilicat) und zinnorganischen Verbindungen verwendet, wobei als Vernetzungsreaktion die Bildung einer Si-O-Si-Brücke aus  $^{\circ}\text{Si-OR}$  und  $^{\circ}\text{Si-OH}$  durch Alkohol-Abspaltung erfolgt.

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbares Silicon ist beispielsweise Dow Corning 3110 RTV, welches bei Raumtemperatur mit dem Dow Corning RTV Katalysator Nr. 4 vernetzt werden kann.

Polyethylene (PE) sind dabei zu den Polyolefinen gehörende Polymere mit Gruppierungen des Typs



als charakteristischer Grundeinheit der Polymerkette. Polyethylene werden durch Polymerisation von Ethylen nach zwei grundsätzlich unterschiedlichen Methoden, dem Hochdruck- und dem Niederdruck-Verfahren hergestellt. Die resultierenden Produkte werden entsprechend häufig als Hochdruck-Polyethylen bzw. Niederdruck-Polyethylen bezeichnet; sie unterscheiden sich hauptsächlich hinsichtlich ihres Verzweigungsgrades und damit verbunden in ihrem Kristallinitätsgrad und ihrer Dichte. Beide Verfahren können als Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation oder Gasphasenpolymerisation durchgeführt werden.

Beim Hochdruck-Verfahren fallen verzweigte Polyethylene mit niedriger Dichte (ca. 0,915–0,935 g/cm<sup>3</sup>) und Kristallinitätsgraden von ca. 40–50% an, die man als LDPE-Typen bezeichnet. Produkte mit höherer Molmasse und dadurch bedingter verbesserter Festigkeit und Streckbarkeit tragen die Kurzbezeichnung HMW-LDPE (HMW=high molecular weight). Durch Copolymerisation des Ethylens mit längerkettigen Olefinen, insbesondere mit Buten und Octen, kann der ausgeprägte Verzweigungsgrad der im Hochdruck-Verfahren hergestellten Polyethylene reduziert werden; die Copolymere haben das Kurzzeichen LLD-PE (linear low density polyethylene).

Die Makromoleküle der Polyethylene aus Niederdruck-Verfahren sind weitgehend linear und unverzweigt. Diese Polyethylene (HDPE) haben Kristallinitätsgrade von 60–80% und eine Dichte von ca. 0,94–0,965 g/cm<sup>3</sup>.

Polypropylene (PP) sind thermoplastische Polymere des Propylens mit Grundeinheiten des Typs

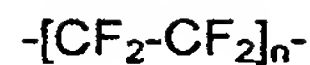


Polypropylene können durch stereospezifische Polymerisation von Propylen in der Gasphase oder in Suspension zu hochkristallinen isotaktischen oder zu weniger kristallinen syndiotaktischen bzw. zu amorphen ataktischen Polypropylenen hergestellt werden. Technisch wichtig ist insbesondere das isotaktische Polypropylen, bei dem alle Methylgruppen auf einer Seite der Polymerkette lokalisiert sind. Polypropylen zeichnet sich durch hohe Härte, Rückstellfähigkeit, Steifheit und Wärmebeständigkeit.

Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Polypropylene erreicht man durch Verstärkung mit Talkum, Kreide, Holzmehl oder Glasfasern, und auch das Aufbringen metallischer Überzüge ist möglich, was die Möglichkeiten ästhetischer Gestaltung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erweitert.

Polytetrafluorethylene (PTFE, Teflon<sup>®</sup>) sind Polymere des Tetrafluorethylens mit der allg. Formel:

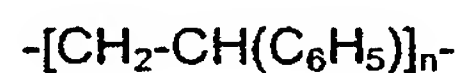




Technische Produkte haben Polymerisationsgrade von ca. 5000–100 000, was Molmassen von ca. 500 000–10 000 000 g/mol entspricht. Die Polymerisation der Monomeren wird radikalisch initiiert und unter Druck mittels Emulsions- oder Suspensionspolymerisation durchgeführt, um die hohe Polymerisationswärme abzuführen. Bei der Polymerisation in Suspension wird das PTFE als Granulat erhalten, das zur gewünschten Partikelgröße vermahlen wird. Feinpulvrige PTFE-Produkte werden dagegen nur durch Emulsionspolymerisation erhalten. Unter geeigneten Bedingungen sind beim Einsatz ionischer Tenside als Stabilisatoren auch feinteilige stabile Dispersionen mit Feststoff-Gehalten von 60–65% herstellbar.

PTFE sind thermoelastische Polymere mit hoher Linearität, relativ hohem (bis 70%) Kristallinitätsgrad und einem Schmelzpunkt von ca. 327 °C. Polytetrafluorethylene besitzen eine äußerst hohe Chemikalienbeständigkeit und sind in allen Lösungsmitteln unterhalb 300 °C unlöslich. PTFE können in einem sehr breiten Temperaturbereich (–200 °C bis 250 °C) eingesetzt.

Polystyrol (Polyphenylethylen, Polyvinylbenzol), Kurzzeichen PS sind thermoplastische Polymere der Struktur



Technisch wird PS fast ausschließlich durch radikalische Polymerisation von Styrol hergestellt. Am häufigsten werden dazu die Verfahren der Suspensions- oder Perlpolymerisation, der Emulsions-, der Substanz- und der Lösungspolymerisation verwendet.

Je nach Polymerisationsbedingungen weisen die Polystyrole Molmassen von 170 000 bis 1 000 000 g/mol auf. Je nach Polymerisationsart gewinnt man ein pulverförmiges Produkt (durch Emulsions-, Lösungs- und Perlpolymerisation) oder eine Schmelze (Substanzpolymerisation). Amorphes PS ist glasklar, steif und ziemlich spröde; es ist gegen Säuren, Laugen, Alkohol und Mineralöl beständig, gegen die meisten Lösungsmittel dagegen unbeständig (Spannungsriß-Bildung) oder in ihnen löslich. Auch die Lichtbeständigkeit ist aufgrund leichter Photooxidierbarkeit gering, ebenso die Wasseraufnahme.

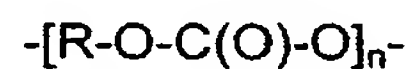
Polyethylenterephthalate (Kurzzeichen PET, PETE) sind Polyester aus der Gruppe der Polyalkylenterephthalate und weisen die Struktur



auf. Ihre technische Herstellung erfolgt entweder durch Umesterung von Dimethylterephthalat mit Ethylenglykol unter Methanol-Abspaltung zum Bis(2-hydroxyethyl)terephthalat und dessen Polykondensation unter Freisetzen von Ethylenglykol oder durch direkte Polykondensation von Ethylenglykol und Terephthalsäure:

PET besitzen eine Dichte von ca.  $1,38 \text{ g/cm}^3$ , einen Schmelzpunkt von ca.  $260^\circ\text{C}$  und sind teilkristalline Produkte mit hoher Festigkeit, Steifheit und Maßbeständigkeit, guten Gleit- und Verschleiß-Eigenschaften sowie hoher Chemikalien-Beständigkeit. Durch Einbau fremder Bausteine (Isophthalsäure und/oder 1,4-Cyclohexandimethanol) wird der Kristallinitätsgrad (30–40%) erniedrigt. Die resultierenden Copolyester besitzen hohe Transparenz, Zähigkeit, Maßbeständigkeit sowie günstige Zeitstand-, Gleit-, Verschleiß- und Spannungsriß-Eigenschaften.

Polycarbonate (Kurzzeichen PC) sind meist thermoplastische Polymere mit der allg. Strukturformel

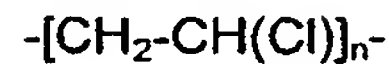


die formal als Polyester aus Kohlensäure und aliphatischen oder aromatischen Dihydroxy-Verbindungen betrachtet werden können. Sie sind leicht zugänglich durch Umsetzung aliphatischer Diole oder Bisphenole mit Phosgen bzw. Kohlensäurediestern in Polykondensations- bzw. Umesterungsreaktionen.

Über die Wahl der Bisphenole können die Eigenschaften der Polycarbonate breit variiert werden. Bei gleichzeitigem Einsatz unterschiedlicher Bisphenole lassen sich in Mehrstufen-Polykondensationen auch Block-Polymere aufbauen. Polyesterpolycarbonate sind u. a. durch Umsetzung von Bisphenolen mit Phosgen und aromatischen Dicarbonsäuredichloriden zugänglich.

Aromat. Polycarbonate haben Molmassen im Bereich von ca.  $10\,000$ – $200\,000 \text{ g/mol}$ , die über den Einsatz von Reglern während des Polykondensations-Prozesses eingestellt werden können. Sie besitzen eine niedrige Dichte (ca.  $1,2 \text{ g/cm}^3$ ), relativ hohe Glasübergangstemperaturen ( $\sim 150^\circ\text{C}$ ) und Schmelzpunkte ( $150$ – $300^\circ\text{C}$ ) und sind in einem weiten Temperatur-Bereich ( $-150^\circ\text{C}$  bis  $150^\circ\text{C}$ ) einsetzbar. Sie sind beständig gegen Wasser, Neutralsalz-Lösungen, Mineralsäuren, wäßrige Lösungen von Oxidationsmitteln, Kohlenwasserstoffe, Öle und Fette, werden jedoch von bestimmten Chlorkohlenwasserstoffen, insbesondere Methylenchlorid, gelöst. Gegenüber wäßrigen Alkalien, Aminen und Ammoniak sind sie unbeständig, was im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Freisetzungsmechanismus für die Wirkstoffe genutzt werden kann, da die Reinigerformulierungen zumeist alkalisch sind.

Polyvinylchloride (Kurzzeichen PVC) sind die bei der radikalischen Homopolymerisation von Vinylchlorid (VC) anfallenden Polymere der Struktur



Die Makromoleküle sind nicht streng linear: Sie haben in Abhängigkeit vom Monomer-Umsatz und der Polymerisations-Temperatur ca. 3–20 kurze Seitenketten pro 1000 C-Atome. Technische Polyvinylchloride haben Molmassen von ca. 30 000–130 000 g/mol.

Polyamide sind hochmolekulare Verbindungen, die aus durch Peptid-Bindungen verknüpften Bausteinen bestehen. Die synthetischen Polyamide (PA) sind bis auf wenige Ausnahmen thermoplastische, kettenförmige Polymere mit wiederkehrenden Säureamid-Gruppierungen in der Hauptkette. Nach dem chemischen Aufbau lassen sich die sogenannten Homopolyamide in zwei Gruppen einteilen: den Aminocarbonsäure-Typen (AS) und den Diamin-Dicarbonsäure-Typen (AA-SS); dabei bezeichnen A Amino-Gruppen und S Carboxy-Gruppen. Erstere werden aus einem Baustein durch Polykondensation (Aminosäure) oder Polymerisation ( $\omega$ -Lactam), letztere aus zwei Bausteinen durch Polykondensation (Diamin und Dicarbonsäure) gebildet.

Codiert werden die Polyamide aus unverzweigten aliphatischen Bausteinen nach der Anzahl der C-Atome. So ist die Bezeichnung PA 6 beispielsweise das aus  $\epsilon$ -Aminocapronsäure oder  $\epsilon$ -Caprolactam aufgebaute Polyamid und. PA 12 ist ein Poly( $\epsilon$ -laurinlactam) aus  $\epsilon$ -Laurinlactam. Beim Typ AA-SS werden zuerst die Kohlenstoff-Anzahl des Diamins und dann die der Dicarbonsäure genannt: PA 66 (Polyhexamethylenadipinamid) entsteht aus Hexamethyldiamin (1,6-Hexandiamin) und Adipinsäure, PA 610 (Polyhexamethylensebacinamid) aus 1,6-Hexandiamin und Sebacinsäure, PA 612 (Polyhexamethyldodecanamid) aus 1,6-Hexandiamin und Dodecandisäure.

Polyurethane (PUR) sind durch Polyaddition aus zwei- und höherwertigen Alkoholen und Isocyanaten zugängliche Polymere (Polyaddukte) mit Gruppierungen des Typs



als charakteristische Grundeinheiten der Basis-Makromoleküle, bei denen  $R^1$  für einen niedermolekularen oder polymeren Diol-Rest und  $R^2$  für eine aliphatische oder aromatische Gruppe steht. Technisch wichtige PUR werden hergestellt aus Polyester- und/oder Polyetherdiolen und beispielsweise aus 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI,  $R^2=\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ ), 4,4'-Methylen-di(phenylisocyanat) (MDI,  $R^2=\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ) oder Hexamethyldiisocyanat [HMDI,  $R^2=(\text{CH}_2)_6$ ].

Anstelle von wasserunlöslichen Polymeren oder in Mischung mit ihnen können auch wasserlösliche Polymere natürlichen oder synthetischen Ursprungs die Polymermatrix bilden. Weiter bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix ein oder mehrere wasserlösliche Polymere umfaßt, wobei das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) vorzugsweise ausgewählt ist/sind aus:

- i) Polyacrylsäuren und deren Salzen
- ii) Polymethacrylsäuren und deren Salzen
- iii) Polyvinylpyrrolidon,
- iv) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymeren,
- v) Celluloseethern
- vi) Polyvinylacetaten, Polyvinylalkoholen und ihren Copolymeren
- vii) Pfropfcopolymeren aus Polyethylenglykolen und Vinylacetat
- viii) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- ix) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- x) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- xi) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymeren und deren Salzen
- xii) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymeren und deren Salzen
- xiii) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
- xiv) Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymeren und deren Salzen
- xv) Copolymeren aus
  - xv-i) ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
  - xv-ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
- xvi) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- xvii) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- xviii) Methacrylolethylbetain/Methacrylat-Copolymere
- xix) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
- xx) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butylacrylamid-Terpolymere
- xxi) Pfropfpolymeren aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglykolen
- xxii) gepropften Copolymeren aus der Copolymerisation von
  - xxii-i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,

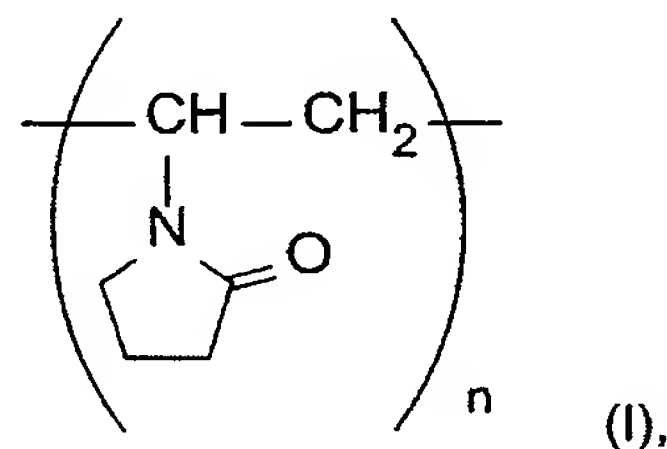


- xxii-ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- xxiii) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymere:
  - xxiii-i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
  - xxiii-i) ungesättigte Carbonsäuren,
  - xxiii-iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C<sub>8-18</sub>-Alkohols.

Die einzelnen vorstehend genannten Polymere werden nachfolgend näher beschrieben:

Poly(meth-)acrylsäuren sowie deren Salze werden weiter unten bei den Cobuildern ausführlich beschrieben.

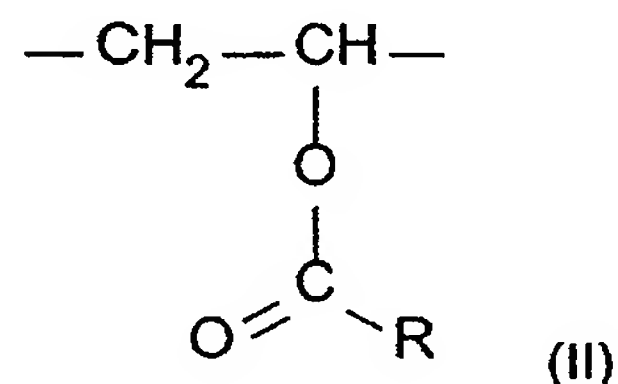
Polyvinylpyrrolidone iii), werden beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben. Polyvinylpyrrolidone sind bevorzugte Polymere im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allgemeinen Formel (I)



die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige. Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere iv), werden beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte Polymere.

Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (II)

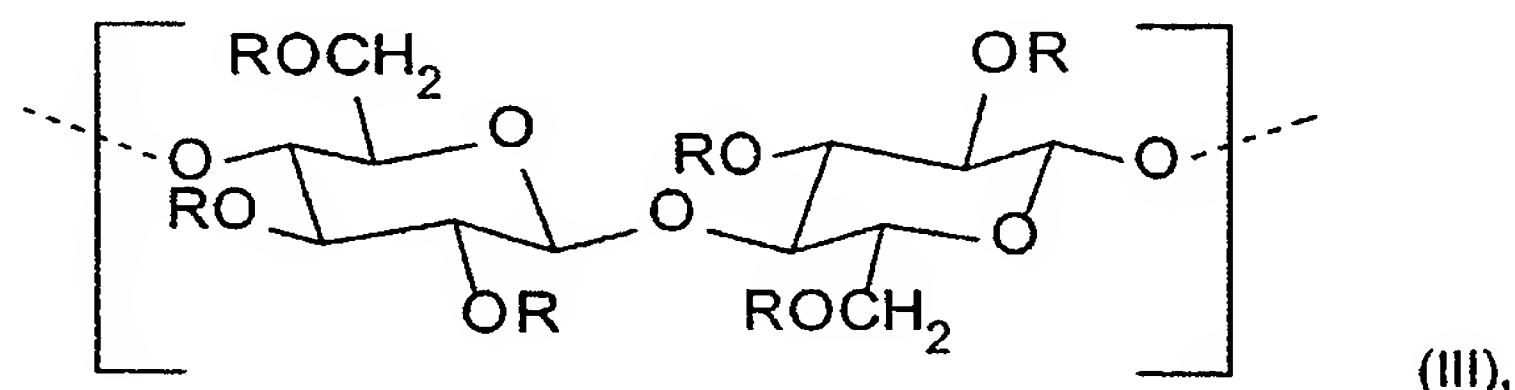


als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere (R = CH<sub>3</sub>) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (I) und (II)

Als Celluloseether v) kommen insbesondere Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden, in Betracht.

Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (III) beschreiben,



in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH oder -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Ver-etherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxy-ethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -

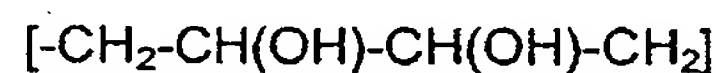
propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wäßrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

Weitere besonders bevorzugt einsetzbare wasserlösliche Polymere sind Polyvinylacetale, Polyvinylalkohole und ihre Copolymere. Unter diesen sind Homopolymere von Vinylalkohol, Copolymere von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren oder Hydrolyseprodukten von Vinylester-Homopolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren bevorzugt, so daß erfindungsgemäße Zusammensetzungen, bei denen das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus Homopolymeren von Vinylalkohol, Copolymeren von Vinylalkohol mit copolymerisierbaren Monomeren oder Hydrolyseprodukten von Vinylester-Homopolymeren oder Vinylester-Copolymeren mit copolymerisierbaren Monomeren, bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung darstellen. Homo- oder Copolymere von Vinylalkohol können dabei nicht durch Polymerisation von Vinylalkohol ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OH}$ ) erhalten werden, da dessen Konzentration im Tautomeren-Gleichgewicht mit Acetaldehyd ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$ ) zu gering ist. Diese Polymere werden daher vor allem aus Polyvinylestern, insbesondere Polyvinylacetaten über polymeranaloge Reaktionen wie Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch katalysierte Umesterung mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polyvinylalkohole als wasserlösliche Polymere besonders bevorzugt. Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs



enthalten.

Handelsübliche Polyvinylalkohole, die als weiß-gelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 100 bis 2500 (Molmassen von ca. 4000 bis 100.000 g/mol) angeboten werden, haben Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%, enthalten also noch einen Restgehalt an Acetyl-Gruppen. Charakterisiert werden die Polyvinylalkohole von Seiten der Hersteller durch Angabe des Polymerisationsgrades des Ausgangspolymeren, des Hydrolysegrades, der Verseifungszahl bzw. der Lösungsviskosität.

Polyvinylalkohole sind abhängig vom Hydrolysegrad löslich in Wasser und wenigen stark polaren organischen Lösungsmitteln (Formamid, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid); von (chlorierten) Kohlenwasserstoffen, Estern, Fetten und Ölen werden sie nicht angegriffen. Polyvinylalkohole werden als toxikologisch unbedenklich eingestuft und sind biologisch zumindest teilweise abbaubar. Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung) oder Ketonen (Ketalisierung) verändert werden. Als besonders bevorzugt und aufgrund ihrer ausgesprochen guten Kaltwasserlöslichkeit besonders vorteilhaft haben sich hierbei Polyvinylalkohole herausgestellt, die mit den Aldehyd bzw. Ketogruppen von Sacchariden oder Polysacchariden oder Mischungen hiervon acetalisiert bzw. ketalisiert werden. Als äußerst vorteilhaft einzusetzen sind die Reaktionsprodukte aus PVAL und Stärke. Weiterhin läßt sich die Wasserlöslichkeit durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verändern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen. Polyvinylalkohol ist weitgehend undurchdringlich für Gase wie Sauerstoff, Stickstoff, Helium, Wasserstoff, Kohlendioxid, läßt jedoch Wasserdampf hindurchtreten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyvinylalkohol ist, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% beträgt.

Vorzugsweise werden Polyvinylalkohole eines bestimmten Molekulargewichtsbereichs eingesetzt, wobei erfindungsgemäße Zusammensetzungen bevorzugt sind, bei denen das wasserlösliche Polymer ein Polyvinylalkohol ist, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 100.000  $\text{g mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 11.000 bis 90.000  $\text{g mol}^{-1}$ , besonders bevorzugt von 12.000 bis 80.000  $\text{g mol}^{-1}$  und insbesondere von 13.000 bis 70.000  $\text{g mol}^{-1}$  liegt.

Der Polymerisationsgrad solcher bevorzugten Polyvinylalkohole liegt zwischen ungefähr 200 bis ungefähr 2100, vorzugsweise zwischen ungefähr 220 bis ungefähr 1890, besonders bevorzugt zwischen ungefähr 240 bis ungefähr 1680 und insbesondere zwischen ungefähr 260 bis ungefähr 1500.

Die vorstehend beschriebenen Polyvinylalkohole sind kommerziell breit verfügbar, beispielsweise unter dem Warenzeichen Erkol<sup>®</sup> (Fa. Erkol). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders geeignete Polyvinylalkohole sind beispielsweise Erkol<sup>®</sup> 3-83, Erkol<sup>®</sup> 4-88, Erkol<sup>®</sup> 5-88 sowie Erkol<sup>®</sup> 8-88.



Weitere als Material für die Polymermatrix besonders geeignete Polyvinylalkohole sind der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

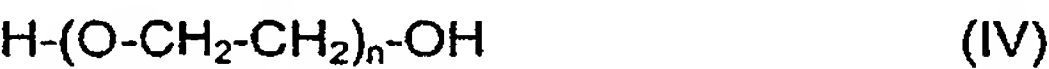
Bezeichnung	Hydrolysegrad [%]	Molmasse [kDa]	Schmelzpunkt [°C]
Airvol <sup>®</sup> 205	88	15 – 27	230
Vinex <sup>®</sup> 2019	88	15 – 27	170
Vinex <sup>®</sup> 2144	88	44 - 65	205
Vinex <sup>®</sup> 1025	99	15 – 27	170
Vinex <sup>®</sup> 2025	88	25 – 45	192
Gohsefimer <sup>®</sup> 5407	30 – 28	23.600	100
Gohsefimer <sup>®</sup> LL02	41 – 51	17.700	100

Weitere als Material für die Polymermatrix geeignete Polyvinylalkohole sind ELVANOL<sup>®</sup> 51-05, 52-22, 50-42, 85-82, 75-15, T-25, T-66, 90-50 (Warenzeichen der Du Pont), ALCOTEX<sup>®</sup> 72.5, 78, B72, F80/40, F88/4, F88/26, F88/40, F88/47 (Warenzeichen der Harlow Chemical Co.), Gohsenol<sup>®</sup> NK-05, A-300, AH-22, C-500, GH-20, GL-03, GM-14L, KA-20, KA-500, KH-20, KP-06, N-300, NH-26, NM11Q, KZ-06 (Warenzeichen der Nippon Gohsei K.K.).

Weiter geeignet als wasserlösliche Polymere a) sind Pfropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglykolen. Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglykolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglykole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methy-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

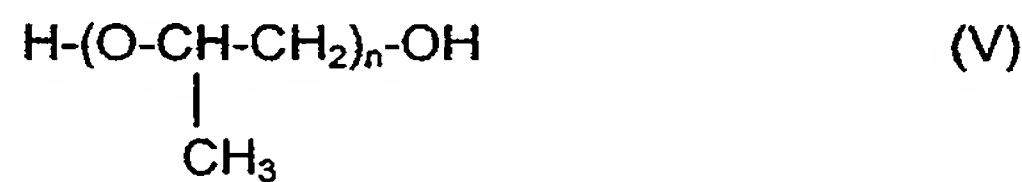
Als Polyalkylenglykole kommen insbesondere Polyethylenglykole und Polypropylenglykole in Betracht. Polyethylenglykole sind Polymere des Ethylenglykols, die der allgemeinen Formel IV



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglykol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglykole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die

Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglykol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl  $n$  in der oben genannten Formel V entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5<sup>th</sup> Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglykole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax<sup>®</sup> PEG 200 (Union Carbide), Emkapol<sup>®</sup> 200 (ICI Americas), Lipoxol<sup>®</sup> 200 MED (HÜLS America), Polyglykol<sup>®</sup> E-200 (Dow Chemical), Alkapol<sup>®</sup> PEG 300 (Rhone-Poulenc), Lutrol<sup>®</sup> E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Polypropylenglykole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglykols, die der allgemeinen Formel V



genügen, wobei  $n$  Werte zwischen 1 (Propylenglykol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglykol, d.h. die Vertreter mit  $n=2, 3$  und  $4$  in Formel VI.

Insbesondere können die auf Polyethylenglykole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglykole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepfropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von
  - i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
  - ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
  - iii) von Polyethylenglykol und
  - iv) einem Vernetzter

Das verwendete Polyethylenglykol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

Die Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinylaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allylaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen. Die Monomeren der zweiten Gruppe können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfropfpolymeren enthalten sind.

Als Vernetzer werden vorzugsweise Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

Die vorstehend beschriebenen gepropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglykol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

Weitere geeignete wasserlösliche Polymere sind Copolymere von Alkylacrylamid mit Acrylsäure, Alkylacrylamid mit Methacrylsäure, Alkylacrylamid mit Methylmethacrylsäure sowie Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure –Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure –Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO<sup>-</sup> oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer<sup>®</sup> erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat<sup>®</sup>2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer<sup>®</sup>

und Amphomer® LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmeth-acrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

Geeignete zwitterionische Polymere sind beispielsweise Acrylamidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroyl-ethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind.

Erfindungsgemäß geeignete anionische Polymere sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (NATIONAL STARCH), Luviset® (BASF) und Gafset® (GAF) im Handel sind. Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (II) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (VI) auf:



- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold® strong (BASF) vertrieben werden.
- Pfropfpolymere aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglykolen

Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglykolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglykole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.



Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copolymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
- ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
- iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglykol und
- iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzers, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.

Auch durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymere sind erfindungsgemäß als Inhaltsstoff a) geeignet:

- i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
- ii) ungesättigte Carbonsäuren,
- iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C<sub>8-18</sub>-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S- unterbrochen sein können.

Eine weitere besonders bevorzugte Klasse von Polymeren, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Polymermatrix enthalten sein können, sind Polyurethane. Polyurethane sind wasserlöslich im Sinne der Erfindung, wenn sie bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

Die Polyurethane bestehen aus mindestens zwei verschiedenen Monomertypen,

- einer Verbindung (A) mit mindestens 2 aktiven Wasserstoffatomen pro Molekül und
- einem Di- oder Polyisocyanat (B).

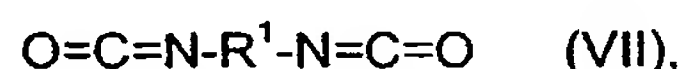
Bei den Verbindungen (A) kann es sich beispielsweise um Diole, Triole, Diamine, Triamine, Polyetherole und Polyesterole handeln. Dabei werden die Verbindungen mit mehr als 2 aktiven Wasserstoffatomen üblicherweise nur in geringen Mengen in Kombination mit einem großen Überschuß an Verbindungen mit 2 aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

Beispiele für Verbindungen (A) sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Butylenglykole, Di-, Tri-, Tetra- und Poly-Ethylen- und -Propylenglykole, Copolymere von niederen Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-

Diaminobutan, Hexamethyldiamin und  $\alpha,\omega$ -Diamine auf Basis von langkettigen Alkanen oder Polyalkylenoxiden.

Polyurethane, bei denen die Verbindungen (A) Diole, Triole und Polyetherole sind, können erfindungsgemäß bevorzugt sein. Insbesondere Polyethylenglykole und Polypropylenglykole mit Molmassen zwischen 200 und 3000, insbesondere zwischen 1600 und 2500, haben sich in einzelnen Fällen als besonders geeignet erwiesen. Polyesterole werden üblicherweise durch Modifizierung der Verbindung (A) mit Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Adipinsäure erhalten.

Als Verbindungen (B) werden überwiegend Hexamethyldiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluoldiisocyanat, 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) und insbesondere Isophorondiisocyanat eingesetzt. Diese Verbindungen lassen sich durch die allgemeine Formel VII beschreiben:



in der  $\text{R}^1$  für eine verbindende Gruppierung von Kohlenstoffatomen, beispielsweise eine Methylen- Ethylen- Propylen-, Butylen, Pentylen-, Hexylen usw. -Gruppe steht. In den vorstehend genannten, technisch am meisten eingesetzten Hexamethyldiisocyanat (HMDI) gilt  $\text{R}^1 = (\text{CH}_2)_6$ , in 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiisocyanat (TDI) steht  $\text{R}^1$  für  $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ , in 4,4'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) für  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$  und in Isophorondiisocyanat steht  $\text{R}^1$  für den Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexanon).

Weiterhin können die erfindungsgemäß verwendeten Polyurethane noch Bausteine wie beispielsweise Diamine als Kettenverlängerer und Hydroxycarbonsäuren enthalten. Dialkylolcarbonsäuren wie beispielsweise Dimethylolpropionsäure sind besonders geeignete Hydroxycarbonsäuren. Hinsichtlich der weiteren Bausteine besteht keine grundsätzliche Beschränkung dahingehend, ob es sich um nichtionische, anionischen oder kationische Bausteine handelt.

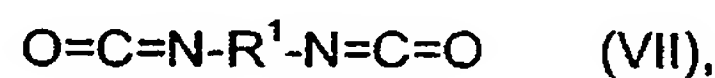
Bezüglich weiterer Informationen über den Aufbau und die Herstellung der Polyurethane wird ausdrücklich auf die Artikel in den einschlägigen Übersichtswerken wie Römpps Chemie-Lexikon und Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie Bezug genommen.

Als in vielen Fällen erfindungsgemäß besonders geeignet haben sich Polyurethane erwiesen, die wie folgt charakterisiert werden können:

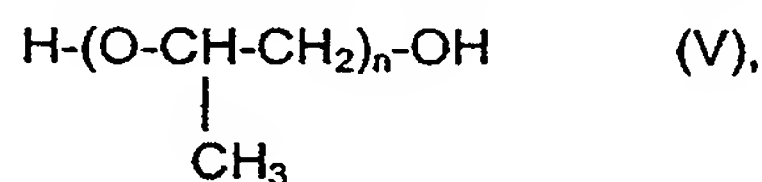
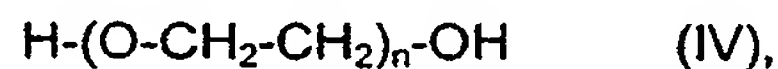
- ausschließlich aliphatische Gruppen im Molekül
- keine freien Isocyanatgruppen im Molekül
- Polyether- und Polyesterpolyurethane

- anionische Gruppen im Molekül.

Besonders bevorzugte Polyurethane als Polymermatrix der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten mindestens anteilsweise Polyalkylenglykoleinheiten im Molekül. Hier sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen besonders bevorzugt, bei denen das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) ausgewählt ist/sind aus Polyurethanen aus Diisocyanaten (VII) und Diolen (VIII)



wobei die Dirole mindestens anteilsweise ausgewählt sind aus Polyethylenglykolen (IV) und/oder Polypropylenglykolen (V)



und  $\text{R}^1$  sowie  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, geradkettigen oder verzweigten Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und  $n$  jeweils für Zahlen von 5 bis 2000 stehen.

Zusätzlich können die Reaktionsgemische weitere Polyisocyanate enthalten. Auch ein Gehalt der Reaktionsgemische – und damit der Polyurethane – an anderen Diolen, Triolen, Diaminen, Triaminen, Polyetherolen und Polyesterolen ist möglich. Dabei werden die Verbindungen mit mehr als 2 aktiven Wasserstoffatomen üblicherweise nur in geringen Mengen in Kombination mit einem großen Überschuß an Verbindungen mit 2 aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt.

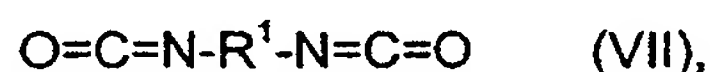
Bei Zusatz weiterer Dirole etc. sind bestimmte Mengenverhältnisse zu den im Polyurethan vorliegenden Polyethylen- und/oder Polypropylenglykoleinheiten zu beachten. Hier sind Polyurethane bevorzugt, bei denen mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 25 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 75 Gew.-% der in das Polyurethan einreagierten Dirole ausgewählt sind aus Polyethylenglykolen (IV) und/oder Polypropylenglykolen (V).

Sowohl im Falle von Verbindungen der Formel (IV) als auch bei Verbindungen der Formel (V) sind solche Vertreter bevorzugte Monomerbausteine, bei denen die Zahl  $n$  für eine Zahl zwischen 6 und 1500, vorzugsweise zwischen 7 und 1200, besonders bevorzugt zwischen 8 und 1000, weiter bevorzugt zwischen 9 und 500 und insbesondere zwischen 10 und 200 steht. Für

bestimmte Anwendungen können Polyethylen- und Polypropylenglykole der Formeln (IV) und/oder (V) bevorzugt sein, in denen n für eine Zahl zwischen 15 und 150, vorzugsweise zwischen 20 und 100, besonders bevorzugt zwischen 25 und 75 und insbesondere zwischen 30 und 60 steht.

Beispiele für optional weiter in den Reaktionsmischungen zur Herstellung der Polyurethane enthaltene Verbindungen sind Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, Butylenglykole, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, Hexamethylendiamin und  $\alpha,\omega$ -Diamine auf Basis von langkettigen Alkanen oder Polyalkylenoxiden. Zusammensetzungen, bei denen die Polyurethane zusätzliche Diamine, vorzugsweise Hexamethylendiamin und/oder Hydroxycarbonsäuren, vorzugsweise Dimethylolpropionsäure, enthalten, sind bevorzugt.

Diese Aussagen zusammenfassend, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Zusammensetzungen dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Polymer ein Polyurethan aus Diisocyanaten (I) und Diolen (II) ist



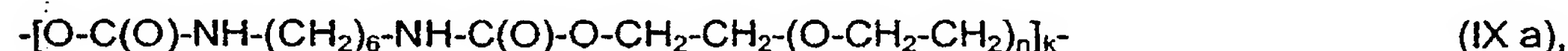
wobei  $\text{R}^1$  für eine Methylen- Ethylen- Propylen-, Butylen-, Pentylen-Gruppe oder für  $-(\text{CH}_2)_6-$  oder für 2,4- bzw. 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ , oder für  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$  oder für einen Isophoronrest (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexanon) steht und  $\text{R}^2$  ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$  oder  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 4$  bis 1999.

Je nachdem, welche Reaktionspartner man miteinander zu den Polyurethanen umsetzt, gelangt man zu Polymeren mit unterschiedlichen Struktureinheiten. Hier sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen, bei denen das wasserlösliche Polymer ein Polyurethan ist, welches Struktureinheiten der Formel (IX) aufweist

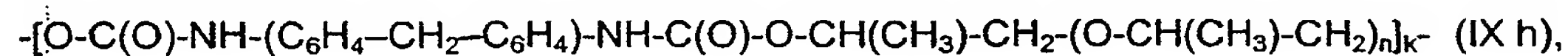
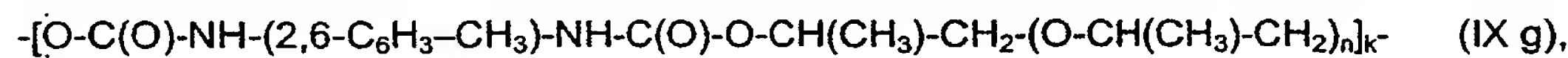
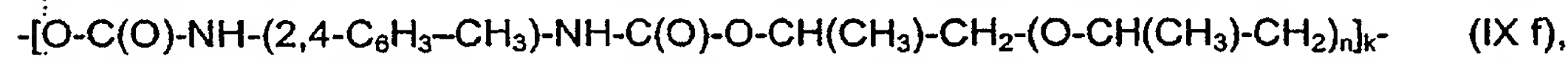
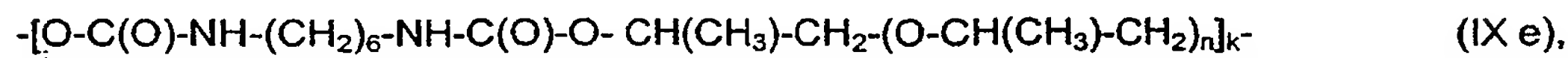
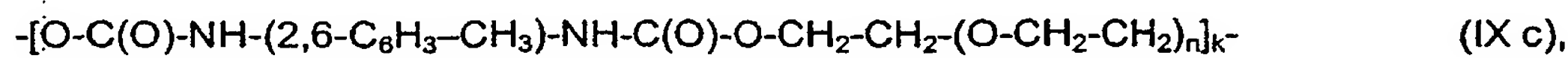
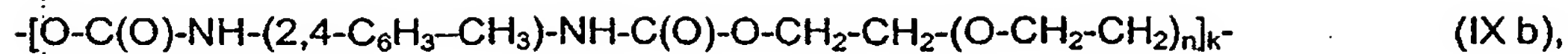


in der  $\text{R}^1$  für  $-(\text{CH}_2)_6-$  oder für 2,4- bzw. 2,6- $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ , oder für  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$  steht und  $\text{R}^2$  ausgewählt ist aus  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$  oder  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2)_n-$ , wobei n eine Zahl von 5 bis 199 und k eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

Hierbei sind die als bevorzugt beschriebenen Diisocyanate mit allen als bevorzugt beschriebenen Diolen zu Polyurethanen umsetzbar, so daß bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen Polyurethane enthalten, die eine oder mehrere der Struktureinheiten (IX a) bis (IX h) besitzen:







wobei n eine Zahl von 5 bis 199 und k eine Zahl von 1 bis 2000 ist.

Wie bereits vorstehend erwähnt, können die Reaktionsmischungen neben Diisocyanaten (VII) und Diolen (VIII) auch weitere Verbindungen aus der Gruppe der Polyisocyanate (insbesondere Triisocyanate und Tetraisocyanate) sowie aus der Gruppe der Polyole und/oder Di- bzw. Polymaine enthalten. Insbesondere Triole, Tetrole, Pentole und Hexole sowie Di- und Triamine können in den Reaktionsmischungen enthalten sein. Ein Gehalt an Verbindungen mit mehr als zwei „aktiven“ H-Atomen (alle vorstehend genannten Stoffklassen mit Ausnahme der Diamine) führt zu einer teilweisen Vernetzung der Polyurethan-Reaktionsprodukte und kann vorteilhafte Eigenschaften wie beispielsweise Steuerung des Auflösungsverhaltens, Abriebstabilität oder Flexibilität der erfindungsgemäßen Polymermatrizes, Verfahrensvorteile bei der Herstellung etc. bewirken. Üblicherweise beträgt der Gehalt solcher Verbindungen mit mehr als zwei „aktiven“ H-Atomen an der Reaktionsmischung weniger als 20 Gew.-% der insgesamt eingesetzten Reaktionspartner für die Diisocyanate, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-%.

In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung besitzen die Polyurethane in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Molmassen von 5000 bis 150.000  $\text{g mol}^{-1}$ , vorzugsweise von 10.000 bis 100.000  $\text{g mol}^{-1}$  und insbesondere von 20.000 bis 50.000  $\text{g mol}^{-1}$ .

Ein besonders bevorzugtes Polymer für die wirkstoffhaltige Polymermatrix ist ein Polymer, welches Sulfonsäure-Gruppen enthält. Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind daher dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix mindestens ein Copolymer aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren umfaßt. aus.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind ungesättigte Carbonsäuren der Formel X als Monomer bevorzugt,



in der  $R^1$  bis  $R^3$  unabhängig voneinander für  $-H$   $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ ,  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.

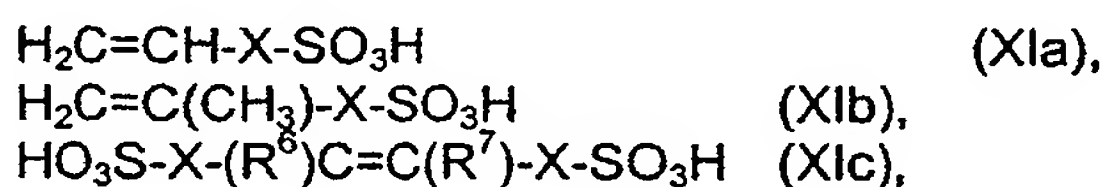
Unter den ungesättigten Carbonsäuren, die sich durch die Formel X beschreiben lassen, sind insbesondere Acrylsäure ( $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ), Methacrylsäure ( $R^1 = R^2 = H$ ;  $R^3 = CH_3$ ) und/oder Maleinsäure ( $R^1 = COOH$ ;  $R^2 = R^3 = H$ ) bevorzugt.

Bei den Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sind solche der Formel XI bevorzugt,



in der  $R^5$  bis  $R^7$  unabhängig voneinander für  $-H$   $-CH_3$ , einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit  $-NH_2$ ,  $-OH$  oder  $-COOH$  substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für  $-COOH$  oder  $-COOR^4$  steht, wobei  $R^4$  ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

Unter diesen Monomeren bevorzugt sind solche der Formeln Xla, Xlb und/oder Xlc,



in denen  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  und X für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis 6,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$ .

Besonders bevorzugte Sulfonsäuregruppen-haltige Monomere sind dabei 1-Acrylamido-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_2CH_3)$  in Formel Xla), 2-Acrylamido-2-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-C(CH_3)_2$  in Formel Xla), 2-Acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-CH(CH_3)CH_2-$  in Formel Xla), 2-Methacrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure ( $X = -C(O)NH-$

CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>- in Formel Xlb), 3-Methacrylamido-2-hydroxy-propansulfonsäure (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>- in Formel Xlb), Allylsulfonsäure (X = CH<sub>2</sub> in Formel Xla), Methallylsulfonsäure (X = CH<sub>2</sub> in Formel Xlb), Allyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- in Formel Xla), Methallyloxybenzolsulfonsäure (X = -CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- in Formel Xlb), 2-Hydroxy-3-(2-propenyloxy)propansulfonsäure, 2-Methyl-2-propen-1-sulfonsäure (X = CH<sub>2</sub> in Formel Xlb), Styrolsulfonsäure (X = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> in Formel Xla), Vinylsulfonsäure (X nicht vorhanden in Formel Xla), 3-Sulfopropylacrylat (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- in Formel Xla), 3-Sulfopropylmethacrylat (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- in Formel Xlb), Sulfomethacrylamid (X = -C(O)NH- in Formel Xlb), Sulfomethylmethacrylamid (X = -C(O)NH-CH<sub>2</sub>- in Formel Xlb) sowie wasserlösliche Salze der genannten Säuren.

Als weitere ionische oder nichtionogene Monomere kommen insbesondere ethylenisch ungesättigte Verbindungen in Betracht. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere an Monomeren der Gruppe iii) weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymer. Besonders bevorzugt zu verwendende Polymere bestehen lediglich aus Monomeren der Gruppen i) und ii).

Zusammenfassend sind Copolymere aus

- i) ungesättigten Carbonsäuren der Formel X.



in der R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> unabhängig voneinander für -H -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist,

- ii) Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formel XI



in der R<sup>5</sup> bis R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für -H -CH<sub>3</sub>, einen geradkettigen oder verzweigten gesättigten Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen geradkettigen oder verzweigten, ein- oder mehrfach ungesättigten Alkenylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, mit -NH<sub>2</sub>, -OH oder -COOH substituierte Alkyl- oder Alkenylreste wie vorstehend definiert oder für -COOH oder -COOR<sup>4</sup> steht, wobei R<sup>4</sup> ein gesättigter oder ungesättigter, geradkettiger oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, und X für eine optional vorhandene

Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis  $4$ ,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis  $6$ ,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$

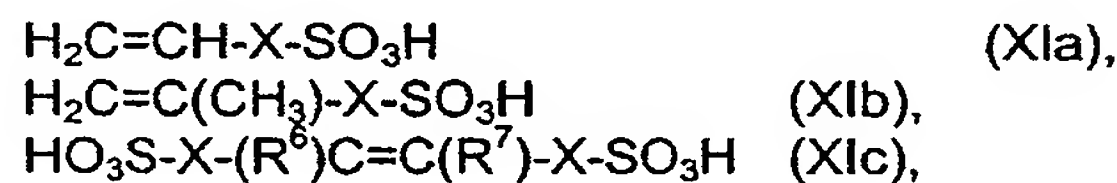
iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

besonders bevorzugte Materialien für die Polymermatrix

Besonders bevorzugte Copolymere bestehen aus

i) einer oder mehrerer ungesättigter Carbonsäuren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure

ii) einem oder mehreren Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren der Formeln Xla, Xlb und/oder Xlc:



in der  $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ ,  $-CH_2CH_2CH_3$ ,  $-CH(CH_3)_2$  und  $X$  für eine optional vorhandene Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus  $-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis  $4$ ,  $-COO-(CH_2)_k-$  mit  $k = 1$  bis  $6$ ,  $-C(O)-NH-C(CH_3)_2-$  und  $-C(O)-NH-CH(CH_2CH_3)-$

iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Die Copolymere können die Monomere aus den Gruppen i) und ii) sowie gegebenenfalls iii) in variierenden Mengen enthalten, wobei sämtliche Vertreter aus der Gruppe i) mit sämtlichen Vertretern aus der Gruppe ii) und sämtlichen Vertretern aus der Gruppe iii) kombiniert werden können. Besonders bevorzugte Polymere weisen bestimmte Struktureinheiten auf, die nachfolgend beschrieben werden.

So sind beispielsweise erfindungsgemäße Zusammensetzungen bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Polymermatrix ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XII



enthalten, in der  $m$  und  $p$  jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen  $1$  und  $2000$  sowie  $Y$  für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit  $1$  bis  $24$



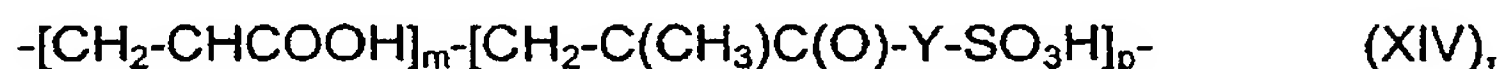
Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

Diese Polymere werden durch Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Sulfonsäuregruppenhaltigen Acrylsäurederivat hergestellt. Copolymerisiert man das Sulfonsäuregruppenhaltige Acrylsäurederivat mit Methacrylsäure, gelangt man zu einem anderen Polymer, dessen Einsatz in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ebenfalls bevorzugt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zusammensetzungen als Polymermatrix ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

Völlig analog lassen sich Acrylsäure und/oder Methacrylsäure auch mit Sulfonsäuregruppenhaltigen Methacrylsäurederivaten copolymerisieren, wodurch die Struktureinheiten im Molekül verändert werden. So sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die als Polymermatrix ein oder mehrere Copolymere enthalten, welche Struktureinheiten der Formel XIV



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind, ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, genau wie auch Zusammensetzungen bevorzugt sind, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Polymermatrix ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XV

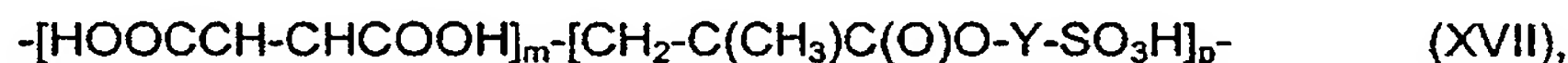


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-O-(CH_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-O-(C_6H_4)-$ , für  $-NH-C(CH_3)_2-$  oder  $-NH-CH(CH_2CH_3)-$  steht, bevorzugt sind.

Anstelle von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. in Ergänzung hierzu kann auch Maleinsäure als besonders bevorzugtes Monomer aus der Gruppe i) eingesetzt werden. Man gelangt auf diese Weise zu erfindungsgemäß bevorzugten Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Polymermatrix ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XVI

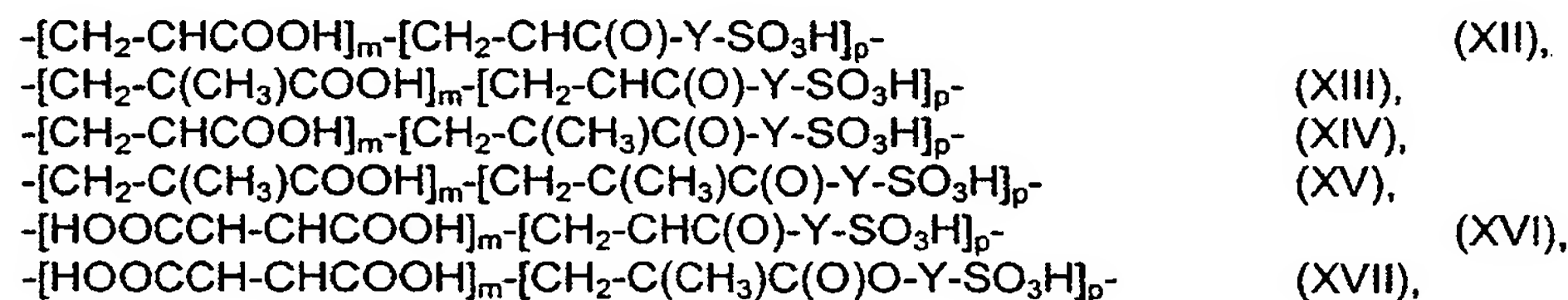


enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind und zu Zusammensetzungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Polymermatrix ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formel XVII



enthalten, in der m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen bevorzugt, als Polymermatrix ein oder mehrere Copolymere enthalten, die Struktureinheiten der Formeln III und/oder IV und/oder V und/oder VI und/oder VII und/oder VIII



enthalten, in denen m und p jeweils für eine ganze natürliche Zahl zwischen 1 und 2000 sowie Y für eine Spacergruppe steht, die ausgewählt ist aus substituierten oder unsubstituierten aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei Spacergruppen, in denen Y für  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  mit  $n = 0$  bis 4, für  $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)-$ , für  $-\text{NH-C}(\text{CH}_3)_2-$  oder  $-\text{NH-CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$  steht, bevorzugt sind.

In den Polymeren können die Sulfonsäuregruppen ganz oder teilweise in neutralisierter Form vorliegen, d.h. daß das acide Wasserstoffatom der Sulfonsäuregruppe in einigen oder allen Sulfonsäuregruppen gegen Metallionen, vorzugsweise Alkalimetallionen und insbesondere gegen Natriumionen, ausgetauscht sein kann. Entsprechende Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Sulfonsäuregruppen im Copolymer teil- oder vollneutralisiert vorliegen, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die Monomerenverteilung der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzten Copolymeren beträgt bei Copolymeren, die nur Monomere aus den Gruppen i) und ii) enthalten, vorzugsweise jeweils 5 bis 95 Gew.-% i) bzw. ii), besonders bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i) und 10 bis 50 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii), jeweils bezogen auf das Polymer.

Bei Terpolymeren sind solche besonders bevorzugt, die 20 bis 85 Gew.-% Monomer aus der Gruppe i), 10 bis 60 Gew.-% Monomer aus der Gruppe ii) sowie 5 bis 30 Gew.-% Monomer aus der Gruppe iii) enthalten.

Die Molmasse der in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingesetzten vorstehend beschriebenen Sulfo-Copolymere kann variiert werden, um die Eigenschaften der Polymere dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen. Bevorzugte Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymere Molmassen von 2000 bis 200.000  $\text{gmol}^{-1}$ , vorzugsweise von 4000 bis 25.000  $\text{gmol}^{-1}$  und insbesondere von 5000 bis 15.000  $\text{gmol}^{-1}$  aufweisen.

Die wirkstoffhaltige Polymermatrix, die erfindungsgemäß in den Zusammensetzungen enthalten ist, weist neben dem oder den Polymer(en) einen Gehalt an mindestens einem Agens auf, das aus der Matrix freigesetzt werden kann und das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen. Erfindungsgemäß bevorzugte Zusammensetzung sind dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 70 Gew.-%, weiter bevorzugt 2,5 bis 60 Gew.-% und insbesondere 3 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Agentien, die in der Lage sind, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, umfaßt, wobei die Gewichtsangaben sich auf die wirkstoffhaltige Polymermatrix beziehen.

Bevorzugte Agentien, die in der Lage sind, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, stammen aus der Gruppe der Verbindungen von Zink, Aluminium, Silicium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan,

Zirkonium, Mangan und/oder Lanthan. Von den genannten Verbindungen sind insbesondere die Oxide besonders bevorzugt.

Ein bevorzugtes Agens zur Bereitstellung eines Korrosionsschutzes für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine ist Zink in oxidiert Form, d.h. Zinkverbindungen, in denen Zink kationisch vorliegt. Analog sind auch Magnesiumsalze bevorzugt. Hierbei können sowohl lösliche als auch schlecht oder nicht lösliche Zink- oder Magnesiumverbindungen in die Polymermatrix eingebettet werden. Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten in der wirkstoffhaltigen Polymermatrix ein oder mehrere Magnesium- und/oder Zinksalz(e) mindestens einer monomeren und/oder polymeren organischen Säure.

Die betreffenden Säuren stammen dabei vorzugsweise aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren, der unverzweigten oder verzweigten, ungesättigten oder gesättigten, ein- oder mehrfach hydroxylierten Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und/oder Harzsäuren.

Obwohl erfindungsgemäß alle Magnesium- und/oder Zinksalz(e) monomerer und/oder polymerer organischer Säuren in der Polymermatrix enthalten sein können, werden doch, wie vorstehend beschrieben, die Magnesium- und/oder Zinksalze monomerer und/oder polymerer organischer Säuren aus den Gruppen der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren, der gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren, der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, der Zuckersäuren, der Hydroxysäuren, der Oxosäuren, der Aminosäuren und/oder der polymeren Carbonsäuren bevorzugt. Innerhalb dieser Gruppen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung wiederum die in der Folge genannten Säuren bevorzugt:

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: Methansäure (Ameisensäure), Ethansäure (Essigsäure), Propansäure (Propionsäure), Pentansäure (Valeriansäure), Hexansäure (Capronsäure), Heptansäure (Önanthsäure), Octansäure (Caprylsäure), Nonansäure (Pelargonsäure), Decansäure (Caprinsäure), Undecansäure, Dodecansäure (Laurinsäure), Tridecansäure, Tetradecansäure (Myristinsäure), Pentadecansäure, Hexadecansäure (Palmitinsäure), Heptadecansäure (Margarinsäure), Octadecansäure (Stearinsäure), Eicosansäure (Arachinsäure), Docosansäure (Behensäure), Tetracosansäure (Lignocerinsäure), Hexacosansäure (Cerotinsäure), Triacotansäure



(Melissinsäure), 9c-Hexadecensäure (Palmitoleinsäure), 6c-Octadecensäure (Petroselinsäure), 6t-Octadecensäure (Petroselaidinsäure), 9c-Octadecensäure (Ölsäure), 9t-Octadecensäure (Elaidinsäure), 9c,12c-Octadecadiensäure (Linolsäure), 9t,12t-Octadecadiensäure (Linolaidinsäure) und 9c,12c,15c-Octadecatreinsäure (Linolensäure).

Aus der Gruppe der verzweigten gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren: 2-Methylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Propylheptansäure, 2-Butyloctansäure, 2-Pentylnonansäure, 2-Hexyldecansäure, 2-Heptylundecansäure, 2-Octyldodecansäure, 2-Nonyltridecansäure, 2-Decyltetradecansäure, 2- Undecylpentadecansäure, 2-Dodecylhexadecansäure, 2-Tridecylheptadecansäure, 2-Tetradecyloctadecansäure, 2-Pentadecylnonadecansäure, 2-Hexadecyleicosansäure, 2-Heptadecylheneicosansäure enthält.

Aus der Gruppe der unverzweigten gesättigten oder ungesättigten Di- oder Tricarbonsäuren: Propandisäure (Malonsäure), Butandisäure (Bernsteinsäure), Pentandisäure (Glutarsäure), Hexandisäure (Adipinsäure), Heptandisäure (Pimelinsäure), Octandisäure (Korksäure), Nonandisäure (Azelainsäure), Decandisäure (Sebacinsäure), 2c-Butendisäure (Maleinsäure), 2t-Butendisäure (Fumarsäure), 2-Butindicarbonsäure (Acetylendicarbonsäure).

Aus der Gruppe der aromatischen Mono-, Di- und Tricarbonsäuren: Benzoesäure, 2-Carboxybenzoesäure (Phthalsäure), 3-Carboxybenzoesäure (Isophthalsäure), 4-Carboxybenzoesäure (Terephthalsäure), 3,4-Dicarboxybenzoesäure (Trimellithsäure), 3,5-Dicarboxybenzoesäure (Trimesionsäure).

Aus der Gruppe der Zuckersäuren: Galactonsäure, Mannonsäure, Fructonsäure, Arabinonsäure, Xylonsäure, Ribonsäure, 2-Desoxy-ribonsäure, Alginsäure.

Aus der Gruppe der Hydroxysäuren: Hydroxyphenylessigsäure (Mandelsäure), 2-Hydroxypropionsäure (Milchsäure), Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxybutandisäure (Weinsäure), 2-Hydroxy-1,2,3-propantricarbonsäure (Citronensäure), Ascorbinsäure, 2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure), 3,4,5-Trihydroxybenzoesäure (Gallussäure).

Aus der Gruppe der Oxosäuren: 2-Oxopropionsäure (Brenztraubensäure), 4-Oxopentansäure (Lävulinsäure).

Aus der Gruppe der Aminosäuren: Alanin, Valin, Leucin, Isoleucin, Prolin, Tryptophan, Phenylalanin, Methionin, Glycin, Serin, Tyrosin, Threonin, Cystein, Asparagin, Glutamin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, Arginin, Histidin.

Aus der Gruppe der polymeren Carbonsäuren: Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere.

Das Spektrum der erfindungsgemäß bevorzugten Zinksalze organischer Säuren, vorzugsweise organischer Carbonsäuren, reicht von Salzen die in Wasser schwer oder nicht löslich sind, also eine Löslichkeit unterhalb 100 mg/L, vorzugsweise unterhalb 10 mg/L, insbesondere keine Löslichkeit aufweisen, bis zu solchen Salzen, die in Wasser eine Löslichkeit oberhalb 100 mg/L, vorzugsweise oberhalb 500 mg/L, besonders bevorzugt oberhalb 1 g/L und insbesondere oberhalb 5 g/L aufweisen (alle Löslichkeiten bei 20°C Wassertemperatur). Zu der ersten Gruppe von Zinksalzen gehören beispielsweise das Zinkcitrat, das Zinkoleat und das Zinkstearat, zu der Gruppe der löslichen Zinksalze gehören beispielsweise das Zinkformiat, das Zinkacetat, das Zinklactat und das Zinkgluconat:

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in der Polymermatrix wenigstens ein Zinksalz, jedoch kein Magnesiumsalz einer organischen Säure, wobei es sich vorzugsweise um mindestens ein Zinksalz einer organischen Carbonsäure, besonders bevorzugt um ein Zinksalz aus der Gruppe Zinkstearat, Zinkoleat, Zinkgluconat, Zinkacetat, Zinklactat und/oder Zinkcitrat handelt. Weiter sind auch Zinkricinoleat, Zinkabietat und Zinkoxalat bevorzugt einsetzbar

Die wirkstoffhaltige Polymermatrix kann ausschließlich aus Polymer(en) und den vorstehend beschriebenen Agentien zur Erzielung der Glaskorrosionsinhibierung bestehen, sie kann aber daneben weitere Inhaltsstoffe enthalten. Zu nennen sind hier insbesondere Zuschlagstoffe, wie sie bei der Polymerherstellung üblich sind, beispielsweise Weichmacher, Antioxidantien, Rheologieverbesserer oder andere Verarbeitungshilfsmittel. Aber auch andere Inhaltsstoffe aus dem Bereich der Wasch- oder Reinigungsmittel, beispielsweise Farb- und Duftstoffe, können Bestandteil der Polymematrix sein.

Als Weichmacher lassen sich in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen insbesondere hydrophile, hochsiedende Flüssigkeiten einsetzen, wobei gegebenenfalls auch bei Raumtemperatur feste Stoffe als Lösung, Dispersion oder Schmelze eingesetzt werden können. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher ein oder mehrerer Materialien aus der Gruppe Glykol, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Octa-, Nona-, Deca-, Undeca-, Dodecaethylenglycol, Glycerin, Neopentylglycol, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Mono-, Di-, Triglyceride, Tenside, insbesondere Niotenside, sowie deren Mischungen, eingesetzt wird/werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können die wirkstoffhaltige Polymermatrix in unterschiedlichen Mengen enthalten. Je nachdem, ob die wirkstoffhaltige Polymermatrix in den Zusammensetzungen als feinteiliges Pulver, Granulat etc. enthalten ist, oder als Teil eines Formkörpers, oder ob sie die Zusammensetzung als Verpackung umschließt, können die Mengenanteile der wirkstoffhaltigen Polymermatrix an der Gesamtzusammensetzung variieren. Hier sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen bevorzugt, die, bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung, 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-% und insbesondere 2,5 bis 20 Gew.-% der wirkstoffhaltigen Polymermatrix enthalten.

In Abhängigkeit vom Aktivsubstanzgehalt der wirkstoffhaltigen Polymermatrix und von der Menge an Polymermatrix, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten ist, können die Gehalte der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen an dem Agens, das aus der Matrix freigesetzt werden kann und das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, variieren. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie insgesamt und bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung mindestens eine aus der Gruppe der Verbindungen von Zink, Aluminium, Silicium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirkonium, Mangan und/oder Lanthan stammende Substanz in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, enthalten, sind bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind hierbei Zusammensetzungen, die mindestens ein Zinksalz enthält, wobei die Zusammensetzung vorzugsweise Zink in oxidiert Form in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthält.

Wie eingangs erwähnt, bedingt die Einarbeitung erfindungsgemäßer wirkstoffhaltiger Polymermatrizes in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen keine Einschränkung bezüglich der Anbietungsformen oder der Rezepturen dieser Zusammensetzungen. So können neben üblichen maschinellen Geschirrspülmitteln auch Vorweich- oder Vorspülprodukte, Klarspüler, Maschinenpfleger oder Zusatzprodukte als erfindungsgemäße Zusammensetzung bereitgestellt werden. Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung sieht vor, daß die Polymermatrix als separat in die Geschirrspülmaschine einzubringendes Formteil bereitgestellt wird, das über mehrere Spülgänge hinweg die Agentien aus der Polymermatrix freisetzt. Dieses Formteil kann entweder ein Dosierkörbchen für andere Produkte, wie beispielsweise den Reiniger, sein, es kann aber auch als separates und eigenständiges Formteil

den Zusatznutzen der Glasschonung verkörpern. Mögliche Formen sind beispielsweise an die bekannten Spülmaschinen-Dodorantien angelehnt. Optisch reizvoll ist die Ausgestaltung des Kunststoffteils in transluzenter, opaleszenter oder vollständig klarer Form, beispielsweise in Form eines stilisierten Diamanten. Durch solche Produktausgestaltungen läßt sich der durch die Glasschonung resultierende Glanz verbrauchernah visualisieren.

Der Vielfalt der Formgebung sind aufgrund der Möglichkeiten der Kunststoffverarbeitung keinerlei Grenzen gesetzt. Die wirkstoffhaltigen Polymermatrizes können problemlos mit den gängigen Methoden umgeformt werden.

Die formgebende Verarbeitung erfolgt nach den in der kunststoffverarbeitenden Industrie üblichen Verfahren, wobei insbesondere die Folienherstellung und -weiterverarbeitung, das Blasformen und das Spritzgießen bevorzugt sind. Allen Verfahren ist gemeinsam, daß ein Kunststoffgranulat mit Hilfe eines Extruders aufgeschmolzen und formgebenden Werkzeugen zugeführt wird. Dabei kann das Kunststoffgranulat die Agentien zur Glaskorrosionsinhibierung bereits enthalten, diese können aber auch während des Aufschmelzens im Extruder zugegeben werden, was eine besonders kostengünstige Herstellung der erfindungsgemäßen wirkstoffhaltigen Polymermatrizes ermöglicht.

Am Extruderkopf liegt dann ein aufgeschmolzenes Polymerblend vor, das je nach gewünschtem Formteil nach gängigen Verfahren der Thermoumformung von Polymeren weiterverarbeitet wird, wobei das Tiefziehen, sogenannte rotary-die-Verfahren, das Blasformen (Blasextrudieren) und das Spritzgießen besondere Bedeutung besitzen. Beispielsweise kann eine formgebende Verarbeitung zu Folien erfolgen, welche nachfolgend weiterverarbeitet werden können. Je nach gewünschtem Anwendungszweck des Formteils kann dabei die Materialstärke der Folie variieren. Für Folienbeutel, sogenannte Pouches, sind dabei geringere Materialstärken zu wählen als für Folien, die später für Tiefzieh- oder rotary-die-Verfahren genutzt werden. Sollen die Formteile aus der wirkstoffhaltigen Polymermatrix später als eine Art Verpackung genutzt werden, so müssen diese selbstverständlich wasserlöslich sein, um den Inhalt der Verpackung freizusetzen und keine Rückstände in der Geschirrspülmaschine zu hinterlassen.

Bei Folienbeuteln (sogenannten Pouches), ist es bevorzugt, daß die wasserlösliche Folie, die den Beutel bildet, eine Dicke von 1 bis 150 µm, vorzugsweise von 2 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 75 µm und insbesondere von 10 bis 50 µm, aufweist. Folien für Tiefziehverfahren weisen vorzugsweise Dicken auf, die das 1,5-fache, vorzugsweise das 2-fache und insbesondere das 2,5-fache der für Pouches genannten Werte betragen.



Bei einem bevorzugten Verfahren werden die Folien ausgehend von der den Extruder verlassenden Schmelze mit Luft über einen Blasdorn zu einem Schlauch geblasen. Dieser kann nachfolgend geschnitten, befüllt und versiegelt werden. Bei dem Kalandrierverfahren, das ebenfalls zu den bevorzugt eingesetzten Herstellverfahren gehört, werden die durch geeignete Zusätze plastifizierten Rohstoffe zur Ausformung der Folien verdüst. Hier kann es erforderlich sein, an die Verdüstungen eine Trocknung anzuschließen. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Folien können dann ebenfalls zu Beuteln geformt und befüllt verschlossen werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die den Extruder verlassende Schmelze aus wasserlöslichem Polymerblend blasgeformt. Erfindungsgemäß geeignete Blasformverfahren umfassen Extrusionsblasen, Coextrusionsblasen, Spritz-Streckblasen und Tauchblasen.

Die Wandstärken der Formkörper lassen sich mittels Blasformen bereichsweise unterschiedlich herstellen, indem man die Wandstärken des Vorformlings, vorzugsweise entlang seiner vertikalen Achse, entsprechend unterschiedlich dick, vorzugsweise durch Regulierung der Menge an thermoplastischen Material, vorzugsweise mittels einer Stellspindel beim Ausbringen des Vorformlings aus der Extruderdüse, ausbildet.

Den Formkörper kann man mit Bereichen unterschiedlichen äußeren Umfangs und gleichbleibender Wandstärke blasformen, indem man die Wandstärken des Vorformlings, vorzugsweise entlang seiner vertikalen Achse, entsprechend unterschiedlich dick, vorzugsweise durch Regulierung der Menge an thermoplastischen Material mittels einer Stellspindel beim Ausbringen des Vorformlings aus der Extruderdüse, ausbildet.

Auf diese Weise lassen sich unterschiedliche geometrische Ausgestaltungen des Formkörpers mit und ohne Kompartimente blasformen. In einem einzigen Arbeitszyklus lassen sich so Flaschen, Kugeln, Weihnachtsmänner, Osterhasen oder andere Figuren blasformen, die mit Mittel gefüllt werden können, anschließend verschlossen und dann entformt werden.

Besonders vorteilhaft ist, daß sich der Formkörper beim Blasformen in der Blasform prägen und/oder dekorieren lässt. Durch entsprechende Ausgestaltung der Blasform, lässt sich ein Motiv spiegelbildlich auf den Formkörper übertragen. Auf diese Weise lässt sich die Oberfläche des Formkörpers praktisch beliebig gestalten. Beispielsweise lassen sich so auf dem Formkörper Informationen, wie Eichstriche, Anwendungshinweise, Gefahrensymbole, Marken, Gewicht, Füllmenge, Verfallsdatum, Bilder usw. aufbringen.

Der Vorformling, der Formkörper und/oder der flüssigkeitsdicht verschlossene Formkörper kann schlauch-, kugel- oder blasenförmig sein. Ein kugelförmiger Formkörper hat vorzugsweise einen Formfaktor (= shape faktor) von  $> 0,8$ , vorzugsweise von  $> 0,82$ , bevorzugt  $> 0,85$ , weiter bevorzugt  $> 0,9$  und besonders bevorzugt von  $> 0,95$ .

Der Formfaktor (shape factor) im Sinne der vorliegenden Erfindung ist durch moderne Partikelmeßtechniken mit digitaler Bildverarbeitung präzise bestimmbar. Ein übliches Verfahren, ist beispielsweise das Camsizer®-System von Retsch Technology oder das KeSizer® der Firma Kemira. Diese Verfahren beruhen darauf, daß die Körper mit einer Lichtquelle bestrahlt werden und die Formkörper als Projektionsflächen erfaßt, digitalisiert und computertechnisch verarbeitet werden. Die Bestimmung der Oberflächenkrümmung erfolgt durch ein optisches Meßverfahren, bei dem der „Schattenwurf“ der zu untersuchenden Körper bestimmt wird und in einen entsprechenden Formfaktor umgerechnet wird. Das zugrundeliegende Prinzip zur Bestimmung des Formfaktors wurde beispielsweise von Gordon Rittenhouse in „A visual method of estimating two-dimensional sphericity“ im Journal of Sedimentary Petrology, Vol. 13, Nr. 2, Seiten 79-81 beschrieben. Die Meßgrenzen dieses optischen Analyseverfahrens betragen  $15\text{ }\mu\text{m}$  bis  $90\text{ mm}$ . Verfahren zur Bestimmung des Formfaktors für größere Teilchen sind dem Fachmann bekannt. Diese beruhen in der Regel auf den Prinzipien der vorgenannten Verfahren.

Die Wandungen der mittels Blasformung hergestellten Formkörper weisen eine Wandstärke von zwischen  $0,05 - 5\text{ mm}$ , vorzugsweise von zwischen  $0,06 - 2\text{ mm}$ , bevorzugt von zwischen  $0,07 - 1,5\text{ mm}$ , weiter bevorzugt von zwischen  $0,08 - 1,2\text{ mm}$ , noch bevorzugter von zwischen  $0,09 - 1\text{ mm}$  und am meisten bevorzugt, von zwischen  $0,1 - 0,6\text{ mm}$ , auf.

Die Befüll-Öffnung des Hohlkörpers nach dem Befüllen lässt sich flüssigkeitsdicht, vorzugsweise durch Materialschluß, bevorzugt mittels thermischer Behandlung, besonders bevorzugt durch Aufsetzen eines Schmelzkleckses, verschließen. Die Befüll-Öffnung oder Öffnungen des Hohlkörpers lassen sich auch vorteilhaft durch thermische Behandlung, vorzugsweise durch Verschmelzen der Wandungen, die an die Öffnung angrenzen, insbesondere mittels Klemmbacken, flüssigkeitsdicht verschließen.

Besonders bevorzugt ist es erfindungsgemäß, die Blasformverfahren als BFS-(blow-fill-seal-)Verfahren auszugestalten, so daß die hergestellten Formkörper noch in der Blasform befüllt und verschlossen werden. Bei dieser Blasform/Abfüll-Verschlusstechnik wird die jeweils gewünschte Form zuerst geblasen, dann mit dem Inhalt gefüllt und anschließend in einem Vorgang verschlossen. Hierbei wird ein Schlauch plastifizierten wasserlöslichen Kunststoffmaterials in eine geöffnete Blasform hinein extrudiert, die Blasform geschlossen und durch Erzeugen eines am

Schlauch wirksamen Druckgradienten dieser aufgeweitet und zur Bildung des Behälters an die formgebende Wand der Blasform angelegt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die den Extruder verlassende Schmelze aus wasserlöslichem Polymerblend mittels eines Spritzgußverfahrens formgebend verarbeitet. Das Spritzgießen erfolgt nach an sich bekannten Verfahrensweisen bei hohen Drücken und Temperaturen mit den Schritten des Schließens der an den Extruder zum Spritzgießen angeschlossenen Form, Einspritzen des Polymers bei hoher Temperatur und hohem Druck, Erkalten des spritzgegossenen Formlings, Öffnen der Form und Entnehmen des geformten Rohlings. Weitere optionale Schritte wie das Aufbringen von Trennmitteln, das Entformen usw. sind dem Fachmann bekannt und können nach an sich bekannter Technologie durchgeführt werden.

Die Vorteile der Verfahrensweise der Herstellung durch Spritzgießen liegen in der ausgereiften Technologie dieser Verfahrensweise, der hohen Flexibilität in Bezug auf die verwendbaren Materialien, der Möglichkeit, exakt gewünschte Wandstärken des Formlings bzw. formstabilen Hohlkörpers zu erhalten und der Möglichkeit, in einem Schritt mit hoher Reproduzierbarkeit einen formstabilen Hohlkörper mit einer oder mehreren integralen Kompartimentierungs-Einrichtung(en) herzustellen.

In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird bei einem Druck zwischen 100 und 5000 bar, vorzugsweise zwischen 500 und 2500 bar, besonders bevorzugt zwischen 750 und 1500 bar und insbesondere zwischen 1000 und 1250 bar, spritzgegossen.

Die Temperatur des Materials, das spritzgegossen werden soll, liegt vorzugsweise oberhalb des Schmelz- bzw. Erweichungspunktes des Materials und hängt damit auch von der Art und Zusammensetzung des Polymerblends ab. In bevorzugten erfindungsgemäßen Verfahren wird bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise zwischen 120 und 200 °C und insbesondere zwischen 140 und 180 °C, spritzgegossen.

Die Werkzeuge, die die Materialien aufnehmen, sind vorzugsweise vortemperiert und weisen Temperaturen oberhalb Raumtemperatur auf, wobei Temperaturen zwischen 25 und 60°C und insbesondere von 35 bis 50°C bevorzugt sind.

Unabhängig vom eingesetzten Material für die Formkörper, aber abhängig von den gewünschten Auflöseseigenschaften kann die Dicke der Wandung variiert werden. Dabei sollte die Wandung einerseits so dünn gewählt werden, daß eine zügige Auflösung bzw. Desintegration erreicht wird und die Inhaltsstoffe zügig in die Anwendungsflotte freigesetzt werden, doch ist auch eine

gewisse Mindestdicke erforderlich, um der Hohlform die gewünschte Stabilität, insbesondere Formstabilität, zu verleihen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Verfahren sind daher dadurch gekennzeichnet, daß die Wandstärke der spritzgegossenen Formkörper 100 bis 5000 µm, vorzugsweise 200 bis 3000 µm, besonders bevorzugt 300 bis 2000 µm und insbesondere 500 bis 1500 µm beträgt.

Regelmäßig weist der durch Spritzgießen hergestellte Formkörper nicht auf allen Seiten geschlossene Wände auf und ist auf mindestens einer seiner Seiten – bei einem kugelförmigen oder elliptischen Körper im Bereich eines Teils seiner Schale – herstellungsbedingt offen. Durch die verbliebene Öffnung wird/werden in das/die im Innern des Formkörpers gebildete(n) Kompartiment(e) eine oder Zubereitung(en) eingefüllt. Dies geschieht ebenfalls auf an sich bekanntem Weg, beispielsweise im Rahmen von aus der Süßwarenindustrie bekannten Herstellungsverfahren; denkbar sind auch in mehreren Schritten ablaufende Verfahrensweisen. Eine einstufige Verfahrensweise ist insbesondere dann bevorzugt, wenn neben festen Zubereitungen auch flüssige Komponenten umfassende Zubereitungen (Dispersionen oder Emulsionen, Suspensionen) oder sogar gasförmige Komponenten umfassende Zubereitungen (Schäume) in Formkörper eingebracht werden sollen.

Zusammenfassend sind erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt, bei denen die formgebende Verarbeitung durch Extrusion in eine Spritzgußform (durch Spritzgießen) erfolgt.

neben der Bereitstellung von Zusammensetzungen, in denen die wirkstoffhaltige Polymermatrix entweder Verpackungsfunktion übernimmt oder als Einzelteil optisch herausragend gestaltet ist, können die erfindungsgemäßen Zusammensetzung auch als „normale“ Produkte realisiert werden, die die wirkstoffhaltige Polymermatrix als einen von mehreren Stoffen enthalten. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können daher auch als maschinelle Geschirrspülmittel, Klarspülmittel oder Maschinenpfleger sowohl in fester als auch in flüssiger Form bereitgestellt werden.

Flüssige Reinigungsmittel, im Rahmen der vorliegenden Erfindung, sind wässrige und nichtwässrige Mittel auf Basis flüssiger Bestandteile, mit dynamischen Viskositäten im Bereich zwischen 0.2 und 1000 mPa·s, aber auch höherviskose Mittel mit Viskositäten oberhalb 1000 mPa·s bis hin zu schnittfesten und formstabilen Gelen sind mögliche Angebotsformen. Bevorzugte nichtwässrige flüssige Reinigungsmittel enthalten Lösungsmittel aus der Gruppe Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Glykol, Propandiol, Butandiol, Glycerin, Diglykol, Propyldiglykol, Butyldiglykol, Hexylenglycol, Ethylenglykolmethylether, Ethylenglykolethylether, Ethylenglykolpropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether,



Diethylenglykol-methylether, Diethylenglykolethylether, Propylenglykolmethyl-, -ethyl- oder -propyl-ether, Dipropylenglykolmethyl-, oder -ethylether, Methoxy-, Ethoxy- oder Butoxytriglykol, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, 3-Methyl-3-methoxybutanol, Propylen-glykol-t-butylether oder deren Mischungen.

Zur Einstellung der Viskosität flüssiger Angebotsformen der erfindungsgemäßen Reinigungsmittel enthalten diese typischerweise weiterhin ein oder mehrere Verdickungsmittel. Bevorzugte Verdickungsmittel sind Agar-Agar, Carrageen, Tragant, Gummi arabicum, Alginate, Pektine, Polyosen, Guar-Mehl, Johannisbrotbaumkernmehl, Stärke, Dextrine, Gelatine, Casein, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Kernmehlether, Polyacryl- u. Polymethacryl-Verbindungen, Vinylpolymere, Polycarbonsäuren, Polyether, Polyimine, Polyamide, Polykieselsäuren, Tonminerale wie Montmorillonite, Zeolithe und Kieselsäuren.

Ein weiterer typischer Bestandteil flüssiger wässriger Reinigungsmittel sind Hydrotrope. Der Zusatz solcher Stoffe bewirkt, daß eine schwerlösliche Substanz in Gegenwart des Hydrotrops, das selbst kein Lösungsmittel ist, wasserlöslich wird. Substanzen, die eine derartige Löslichkeitsverbesserung bewirken, werden als Hydrotrope oder Hydrotropika bezeichnet. Typische Hydrotrope, z.B. bei der Konfektionierung von flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln, sind Xylol- und Cumolsulfonat. Andere Substanzen, z.B. Harnstoff od. N-Methylacetamid, steigern die Löslichkeit durch einen strukturbrechenden Effekt, bei dem die Wasserstruktur in der Umgebung der hydrophoben Gruppe eines schwerlöslichen Stoffes abgebaut wird.

Feste Angebotsformen des erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels sind beispielsweise fein- bis grobkörnige Pulver, wie sie zum Beispiel durch Sprühtrocknung oder Granulation erhalten werden, verdichtete Stoffgemische aus der Walzenkompaktierung, aber auch erstarrte Schmelzen oder durch Extrusion bzw. Tablettierung erhaltene Formkörper. Derartige Formkörper können im Rahmen der vorliegenden Erfindung praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen aufweisen, beispielsweise also in Form einer Tafel, in Stab- bzw. Barrenform, eines Würfels, eines Quaders und entsprechendes Raumelement mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt aufweisen. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der eigentlichen Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1. Bevorzugte tablettierte oder extrudierte Mittel weisen im Rahmen der vorliegenden Erfindung zwei oder mehr Phasen auf, die sich beispielsweise durch ihre Zusammensetzung, ihren Anteil am Gesamtvolumen des Formkörpers und/oder ihr optisches Erscheinungsbild unterscheiden können.

Die Phasen derartiger mehrphasiger Formkörper können sich zusätzlich durch ein unterschiedliches Auflöseverhalten in wässriger Phase auszeichnen. Derartige Formkörper eignen sich zur zeitlich kontrollierten Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe (controlled release), beispielsweise in bestimmten Spülgängen des maschinellen Spülprogramms. In einer bevorzugten Ausführungsform weist eine der Phasen des Formkörpers als Hauptbestandteil schmelz- oder erweichbare Substanzen aus der Gruppe der Wachse, Paraffine und/oder Polyalkylenglycole auf. Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der diese schmelz- oder erweichbaren Substanzen enthaltene Formkörper bzw. Formkörperbestandteil wenigstens weitgehend wasserunlöslich ist. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30 °C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen. In solchen Fällen sollten die schmelz- oder erweichbaren Substanzen jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden. Die Freisetzung der Aktivsubstanz erfolgt auf diese Weise bei Erreichen des Schmelz- oder Erweichungspunkts.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es schließlich bevorzugt, ein Mittel, enthaltend die wirkstoffhaltige Polymermatrix, dem Spülprozeß zusätzlich zu einem handelsüblichen Reinigungsmittel, beispielsweise in Form eines speziellen Glasschutzmittels zuzudosieren. Eine derartige Dosierung kann dabei sowohl vor dem Beginn jedes Spülprogramms als auch in Form eines Depotproduktes, das eine kontinuierliche Freisetzung der erfindungsgemäßen Zink- und/oder Magnesiumsalze organischer Säure über mehrere Spülzyklen bewirkt, erfolgen.

Bevorzugte erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel enthalten neben den Gerüststoffen (Builder, Cobuilder) und der wirkstoffhaltigen Polymermatrix weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsschutzmittel, Polymere, oder eines weiteren üblichen Bestandteils von Wasch- und Reinigungsmitteln. Diese Inhaltsstoffe werden in der Folge beschrieben.

### Builder

Gemäß der vorliegenden Erfindung können in die Wasch- und Reinigungsmittel alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe eingearbeitet sein, insbesondere Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und auch die Phosphate.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0

bis 20 ist und bevorzugte Werte für  $x$  2, 3 oder 4 sind. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen  $M$  für Natrium steht und  $x$  die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $Na_2Si_2O_5 \cdot yH_2O$  bevorzugt.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $Na_2O : SiO_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Als Carbonate können sowohl die Monoalkalimetallsalze als auch die Dialkalimetallsalze der Kohlensäure als auch Sesquicarbonat in den Mitteln enthalten sein. Bevorzugte Alkalimetallionen stellen Natrium- und/oder Kaliumionen dar. In einer Ausführungsform kann es bevorzugt sein, das Carbonat und/oder Bicarbonat zumindest teilweise als weitere Komponente separat bzw. nachträglich zuzumischen. Auch Compounds aus beispielsweise Carbonat, Silikat und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen wie beispielsweise Aniontensiden oder anderen, insbesondere organischen Buildersubstanzen, können als separate Komponente in den fertigen Mitteln vorliegen.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man

Metaphosphorsäuren  $(\text{HPO}_3)_n$  und Orthophosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkablagerungen auf dem Spülgut und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , existiert als Dihydrat (Dichte  $1,91 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $60^\circ$ ) und als Monohydrat (Dichte  $2,04 \text{ gcm}^{-3}$ ). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei  $200^\circ\text{C}$  in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Naronauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumhydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , ist ein weißes Salz der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt  $253^\circ$  [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat  $(\text{KPO}_3)_x$ ] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumhydrogenphosphat (sekundäres Natriumphosphat),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte  $2,066 \text{ gcm}^{-3}$ , Wasserverlust bei  $95^\circ$ ), 7 Mol. (Dichte  $1,68 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $48^\circ$  unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 12 Mol. Wasser (Dichte  $1,52 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $35^\circ$  unter Verlust von 5  $\text{H}_2\text{O}$ ), wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  über. Dinatriumhydrogenphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

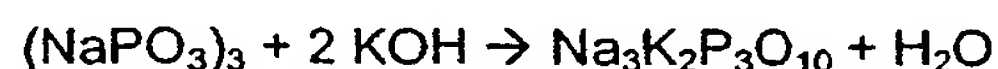
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von  $1,62 \text{ gcm}^{-3}$  und einen Schmelzpunkt von  $73\text{--}76^\circ\text{C}$  (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) einen Schmelzpunkt von  $100^\circ\text{C}$  und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) eine Dichte von  $2,536 \text{ gcm}^{-3}$  aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat),  $\text{K}_3\text{PO}_4$ , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte  $2,56 \text{ gcm}^{-3}$ , hat einen Schmelzpunkt von  $1340^\circ$  und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.



Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat),  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in wasserfreier Form (Dichte  $2,534 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $988^\circ$ , auch  $880^\circ$  angegeben) und als Decahydrat (Dichte  $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$ , Schmelzpunkt  $94^\circ$  unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle.  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf  $>200^\circ$  oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , existiert in Form des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte  $2,33 \text{ gcm}^{-3}$  dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei  $25^\circ$   $10,4$  beträgt.

Durch Kondensation des  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  bzw. des  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat,  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit  $6 \text{ H}_2\text{O}$  kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel  $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$  mit  $n=3$ . In  $100 \text{ g}$  Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa  $17 \text{ g}$ , bei  $60^\circ$  ca.  $20 \text{ g}$ , bei  $100^\circ$  rund  $32 \text{ g}$  des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf  $100^\circ$  entstehen durch Hydrolyse etwa  $8\%$  Orthophosphat und  $15\%$  Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat,  $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer  $50 \text{ Gew.}\%$ -igen Lösung ( $> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$ ,  $25\% \text{ K}_2\text{O}$ ) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit  $\text{KOH}$  hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphosphat und

Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindungen bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel enthalten kein Natrium- und/oder Kaliumhydroxid. Ein Verzicht auf Natrium- und/oder Kaliumhydroxid als Alkaliquelle hat sich insbesondere dann als vorteilhaft erwiesen, wenn als Zinksalze Zinkgluconat, Zinkformiat und Zinkacetat eingesetzt werden.

### Cobuilder

Als organische Cobuilder können in den Reinigungsmitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Die Polymere können dabei auch Bestandteil der wirkstoffhaltigen Polymermatrix sein, sie können aber auch völlig unabhängig von dieser in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein. Die genannten Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Methylglycindiessigsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 1000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 1000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 1200 bis 4000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Besonders bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Mitteln sowohl Polyacrylate als auch Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymere werden in der Folge ausführlich beschrieben.

Daneben können selbstverständlich auch die weiter oben beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Polymere in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein, ohne zwingend Bestandteil der wirkstoffhaltigen Polymermatrix sein zu müssen.

Wie bereits weiter oben erwähnt, werden in den erfindungsgemäßen Mitteln besonders bevorzugt sowohl Polyacrylate als auch die vorstehend beschriebenen Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, Sulfonsäuregruppen-haltigen Monomeren sowie gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren eingesetzt. Die Polyacrylate wurden dabei weiter oben ausführlich beschrieben. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus den vorstehend beschriebenen Sulfonsäuregruppen-haltigen Copolymeren mit Polyacrylaten niedriger Molmasse, beispielsweise im Bereich zwischen 1000 und 4000 Dalton. Solche Polyacrylate sind kommerziell unter dem Handelsnamen Sokalan<sup>®</sup> PA15 bzw. Sokalan<sup>®</sup> PA25 (BASF) erhältlich.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen

auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 100000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 90000 g/mol und insbesondere 30000 bis 80000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere weisen als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat auf.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch



sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Ein an C<sub>6</sub> des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendi-amindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Mittel sind im Rahmen der vorliegenden Anmeldung dadurch gekennzeichnet, daß sie Gerüststoffe, vorzugsweise aus der Gruppe der Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und/oder Phosphate in Mengen von 0,1 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, enthalten.

### Tenside

Bevorzugte Reinigungsmittel enthalten im Rahmen der vorliegenden Anmeldung ein oder mehrere Tensid(e) aus den Gruppen der anionischen, nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren Tenside.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise  $C_{9-13}$ -Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12-18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus  $C_{12-18}$ -Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen

wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten  $C_{8-18}$ -Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Eine weitere Gruppe der waschaktiven Substanzen sind die nichtionischen Tenside. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch

enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12-14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9-11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13-15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12-18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12-14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12-18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester.

Eine weitere Klasse von nichtionischen Tensiden, die vorteilhaft eingesetzt werden kann, sind die Alkylpolyglycoside (APG). Einsetzbare Alkylpolyglycoside genügen der allgemeinen Formel RO(G)<sub>z</sub>, in der R für einen linearen oder verzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Glycosidierungsgrad z liegt dabei zwischen 1,0 und 4,0, vorzugsweise zwischen 1,0 und 2,0 und insbesondere zwischen 1,1 und 1,4. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Alkylpolyglucoside, also Alkylpolyglycoside, die aus einem Glucoserest und einer n-Alkylkette bestehen.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

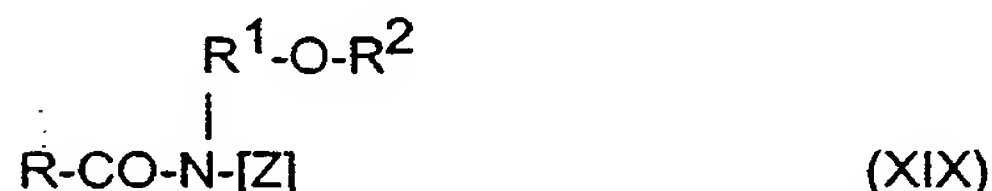


Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (XVIII),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (XIX),



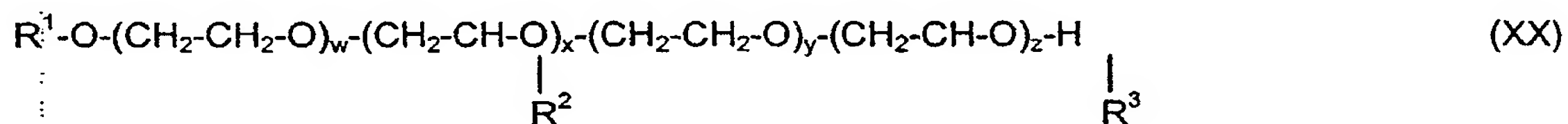
in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^1$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei  $\text{C}_{1-4}$ -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Bei Wasch- und Reinigungsmitteln für das maschinelle Geschirrspülen kommen als Tenside im allgemeinen alle Tenside in Frage. Bevorzugt sind für diesen Anwendungszweck aber die vorstehend beschriebenen nichtionischen Tenside und hier vor allem die schwachschäumenden nichtionischen Tenside. Besonders bevorzugt sind die alkoxylierten Alkohole, besonders die ethoxylierten und/oder propoxylierten Alkohole. Dabei versteht der Fachmann allgemein unter alkoxylierten Alkoholen die Reaktionsprodukte von Alkylenoxid, bevorzugt Ethylenoxid, mit

Alkoholen, bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung die längerkettigen Alkohole (C<sub>10</sub> bis C<sub>18</sub>, bevorzugt zwischen C<sub>12</sub> und C<sub>16</sub>, wie z. B. C<sub>11</sub>-, C<sub>12</sub>-, C<sub>13</sub>-, C<sub>14</sub>-, C<sub>15</sub>-, C<sub>16</sub>-, C<sub>17</sub>- und C<sub>18</sub>-Alkohole). In der Regel entstehen aus n Molen Ethylenoxid und einem Mol Alkohol, abhängig von den Reaktionsbedingungen ein komplexes Gemisch von Additionsprodukten unterschiedlichen Ethoxylierungsgrades. Eine weitere Ausführungsform besteht im Einsatz von Gemischen der Alkylenoxide bevorzugt des Gemisches von Ethylenoxid und Propylenoxid. Auch kann man gewünschtenfalls durch eine abschließende Veretherung mit kurzkettigen Alkylgruppen, wie bevorzugt der Butylgruppe, zur Substanzklasse der "verschlossenen" Alkoholethoxylaten gelangen, die ebenfalls im Sinne der Erfindung eingesetzt werden kann. Ganz besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind dabei hochethoxylierte Fettalkohole oder deren Gemische mit endgruppenverschlossenen Fettalkoholethoxylaten.

Als besonders bevorzugte Niotenside haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung schwachschäumende Niotenside erwiesen, welche alternierende Ethylenoxid- und Alkylenoxideinheiten aufweisen. Unter diesen sind wiederum Tenside mit EO-AO-EO-AO-Blöcken bevorzugt, wobei jeweils eine bis zehn EO- bzw. AO-Gruppen aneinander gebunden sind, bevor ein Block aus den jeweils anderen Gruppen folgt. Hier sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die als nichionische(s) Tensid(e) Tenside der allgemeinen Formel XX enthalten



in der R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ein- bzw. mehrfach ungesättigten C<sub>6-24</sub>-Alkyl- oder -Alkenylrest steht; jede Gruppe R<sup>2</sup> bzw. R<sup>3</sup> unabhängig voneinander ausgewählt ist aus -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und die Indizes w, x, y, z unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 6 stehen.

Die bevorzugten Niotenside der Formel XX lassen sich durch bekannte Methoden aus den entsprechenden Alkoholen R<sup>1</sup>-OH und Ethylen- bzw. Alkylenoxid herstellen. Der Rest R<sup>1</sup> in der vorstehenden Formel I kann je nach Herkunft des Alkohols variieren. Werden native Quellen genutzt, weist der Rest R<sup>1</sup> eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen auf und ist in der Regel unverzweigt, wobei die linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, bevorzugt sind. Aus synthetischen Quellen zugängliche Alkohole sind beispielsweise die Guerbetalkohole oder in 2-Stellung methylverzweigte bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Unabhängig von der Art des zur Herstellung der erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside eingesetzten Alkohols sind erfindungsgemäße maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, bei denen R<sup>1</sup> in Formel I für einen Alkylrest mit 6 bis 24,

vorzugsweise 8 bis 20, besonders bevorzugt 9 bis 15 und insbesondere 9 bis 11 Kohlenstoffatomen steht.

Als Alkylenoxeinheit, die alternierend zur Ethylenoxeinheit in den bevorzugten Niotensiden enthalten ist, kommt neben Propylenoxid insbesondere Butylenoxid in Betracht. Aber auch weitere Alkylenoxide, bei denen  $R^2$  bzw.  $R^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_3$  bzw.  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  sind geeignet. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß  $R^2$  bzw.  $R^3$  für einen Rest  $-\text{CH}_3$ , w und x unabhängig voneinander für Werte von 3 oder 4 und y und z unabhängig voneinander für Werte von 1 oder 2 stehen.

Zusammenfassend sind zum Einsatz in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt, die einen  $\text{C}_{9-15}$ -Alkylrest mit 1 bis 4 Ethylenoxeinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxeinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Ethylenoxeinheiten, gefolgt von 1 bis 4 Propylenoxeinheiten aufweisen.

Als bevorzugte zusätzliche Tenside werden schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ein nichtionisches Tensid, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge sind bevorzugte Mittel dadurch gekennzeichnet, daß sie nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von  $20^\circ\text{C}$ , vorzugsweise oberhalb von  $25^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt zwischen  $25$  und  $60^\circ\text{C}$  und insbesondere zwischen  $26,6$  und  $43,3^\circ\text{C}$ , enthalten.

Geeignete zusätzlich zu den erfindungsgemäß in den Mitteln enthaltenen Niotenside nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol, insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen ( $C_{16-20}$ -Alkohol), vorzugsweise einem  $C_{18}$ -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Demnach enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Mittel ethoxylierte(s) Niotensid(e), das/die aus  $C_{6-20}$ -Monohydroxyalkanolen oder  $C_{6-20}$ -Alkylphenolen oder  $C_{16-20}$ -Fettalkoholen und mehr als 12 Mol, vorzugsweise mehr als 15 Mol und insbesondere mehr als 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol gewonnen wurde(n).

Das Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanoole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymerseinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus. Bevorzugte maschinelle Geschirrspülmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie ethoxylierte und propoxylierte Niotenside enthalten, bei denen die Propylenoxideinheiten im Molekül bis zu 25 Gew.-%, bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids ausmachen, enthalten.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.



Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel enthält nichtionische Tenside der Formel



in der  $R^1$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht,  $R^2$  einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und  $x$  für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und  $y$  für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht,  $x$  für Werte zwischen 1 und 30,  $k$  und  $j$  für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert  $x \geq 2$  ist, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein.  $R^1$  und  $R^2$  sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest  $R^3$  sind H,  $-CH_3$  oder  $-CH_2CH_3$  besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für  $x$  liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes  $R^3$  in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls  $x \geq 2$  ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht  $x$  beispielsweise für 3, kann der Rest  $R^3$  ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ( $R^3 = H$ ) oder Propylenoxid- ( $R^3 = CH_3$ ) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für  $x$  ist hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden  $x$ -Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von  $k \approx 1$  und  $j = 1$  auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie oben definiert und  $x$  steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste  $R^1$  und  $R^2$  9 bis 14 C-Atome aufweisen,  $R^3$  für H steht und  $x$  Werte von 6 bis 15 annimmt.

Faßt man die letztgenannten Aussagen zusammen, sind erfindungsgemäße Geschirrspülmittel bevorzugt, die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



enthalten, in der  $R^1$  und  $R^2$  für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen,  $R^3$  für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht,  $x$  für Werte zwischen 1 und 30,  $k$  und  $j$  für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen, wobei Tenside des Typs



in denen  $x$  für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18 steht, besonders bevorzugt sind.

In Verbindung mit den genannten Tensiden können auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden, wobei diese wegen ihres Schaumverhaltens in maschinellen Geschirrspülmitteln nur untergeordnete Bedeutung besitzen und zumeist nur in Mengen unterhalb von 10 Gew.-%, meistens sogar unterhalb von 5 Gew.-%, beispielsweise von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können somit als Tensidkomponente auch anionische, kationische und/oder amphotere Tenside enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß die Maschinellen Geschirrspülmittel Tensid(e), vorzugsweise nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,75 bis 7,5 Gew.-% und insbesondere von 1,0 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

### Bleichmittel

Bleichmittel und Bleichkatalysatoren sind wichtige Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln und ein Wasch- und Reinigungsmittel kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein oder mehrere Substanzen aus den genannten Gruppen enthalten. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Verbindungen hat das Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

„Natriumpercarbonat“ ist eine in unspezifischer Weise verwendete Bezeichnung für Natriumcarbonat-Peroxohydrate, welche streng genommen keine „Percarbonate“ (also Salze der Perkohlensäure) sondern Wasserstoffperoxid-Addukte an Natriumcarbonat sind. Die Handelsware hat die durchschnittliche Zusammensetzung  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$  und ist damit kein Peroxycarbonat. Natriumpercarbonat bildet ein weißes, wasserlösliches Pulver der Dichte  $2,14 \text{ g cm}^{-3}$ , das leicht in Natriumcarbonat und bleichend bzw. oxidierend wirkenden Sauerstoff zerfällt.

Natriumcarbonatperoxohydrat wurde erstmals 1899 durch Fällung mit Ethanol aus einer Lösung von Natriumcarbonat in Wasserstoffperoxid erhalten, aber irrtümlich als Peroxycarbonat angesehen. Erst 1909 wurde die Verbindung als Wasserstoffperoxid-Anlagerungsverbindung erkannt, dennoch hat die historische Bezeichnung „Natriumpercarbonat“ sich in der Praxis durchgesetzt.

Die industrielle Herstellung von Natriumpercarbonat wird überwiegend durch Fällung aus wäßriger Lösung (sogenanntes Naßverfahren) hergestellt. Hierbei werden wäßrige Lösungen von Natriumcarbonat und Wasserstoffperoxid vereinigt und das Natriumpercarbonat durch Aussalzmittel (überwiegend Natriumchlorid), Kristallisierungsmittel (beispielsweise Polyphosphate, Polyacrylate) und Stabilisatoren (beispielsweise  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen) gefällt. Das ausgefallte Salz, das noch 5 bis 12 Gew.-% Mutterlauge enthält, wird anschließend abzentrifugiert und in Fließbett-Trocknern bei  $90^\circ\text{C}$  getrocknet. Das Schüttgewicht des Fertigprodukts kann je nach Herstellungsprozeß zwischen 800 und 1200 g/l schwanken. In der Regel wird das Percarbonat durch ein zusätzliches Coating stabilisiert. Coatingverfahren und Stoffe, die zur Beschichtung eingesetzt werden, sind in der Patentliteratur breit beschrieben. Grundsätzlich können erfindungsgemäß alle handelsüblichen Percarbonattypen eingesetzt werden, wie sie beispielsweise von den Firmen Solvay Interlox, Degussa, Kemira oder Akzo angeboten werden.

Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel, die als Inhaltsstoffe im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringsubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- $\alpha$ -Naphthoesäure und Magnesium-monoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure,  $\epsilon$ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaliminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassylsäure, die Diperoxyphthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel für das maschinelle Geschirrspülen können gemäß der vorliegenden Erfindung auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Vorteilhafte Mittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten ein oder mehrere Bleichmittel, vorzugsweise aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumpercarbonat und/oder Natriumperborat-Monohydrat, in Mengen von 0,5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.



### Bleichaktivatoren

Um beim Reinigen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Reinigungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung Bleichaktivatoren enthalten. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können gemäß der vorliegenden Erfindung auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Reinigungsmittel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru- oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Erfindungsgemäß werden Mittel bevorzugt, einen oder mehrerer Stoffe aus der Gruppe der Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Bleichaktivatoren gehören weiterhin die „Nitrilquats“, kationische Nitrile der Formel (XXI),



in denen  $\text{R}^1$  für -H, - $\text{CH}_3$ , einen  $\text{C}_{2-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest, einen substituierten  $\text{C}_{2-24}$ -Alkyl- oder -Alkenylrest mit mindestens einem Substituenten aus der Gruppe -Cl, -Br, -OH, - $\text{NH}_2$ , -CN, einen Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer  $\text{C}_{1-24}$ -Alkylgruppe, oder für einen substituierten Alkyl- oder Alkenylarylrest mit einer  $\text{C}_{1-24}$ -Alkylgruppe und mindestens einem weiteren Substituenten am aromatischen Ring steht,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus - $\text{CH}_2\text{-CN}$ , - $\text{CH}_3$ , - $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , - $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$ , - $\text{CH}_2\text{-OH}$ , - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ , - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ , - $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ , - $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$ , - $\text{CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ , - $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O})_n\text{H}$  mit  $n = 1, 2, 3, 4, 5$  oder  $6$  und X ein Anion ist.

Unter die allgemeine Formel (XXI) fällt eine Vielzahl von kationischen Nitrilen, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Mit besonderem Vorteil enthalten die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper dabei kationische Nitrile, in denen  $\text{R}^1$  für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder einen n-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecylrest steht.  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  sind vorzugsweise ausgewählt aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Hydroxyethyl, wobei einer oder beide Reste vorteilhaft auch noch ein Cyanomethylenrest sein kann.

Aus Gründen der leichteren Synthese sind Verbindungen bevorzugt, in denen die Reste  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^3$  identisch sind, beispielsweise  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3))_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ , oder  $(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2)_3\text{N}^{(+)}\text{CH}_2\text{-CN X}^-$ , wobei  $\text{X}^-$  vorzugsweise für ein Anion steht, das aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Iodid, Hydrogensulfat, Methosulfat, p-Toluolsulfonat (Tosylat) oder Xylolsulfonat ausgewählt ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie das kationische Nitril der Formel (XXI) in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

## Enzyme

Als Enzyme kommen insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. andere Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen

in der Wäsche zur Entfernung von Verfleckungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen und Vergrauungen bei. Cellulasen und andere Glykosylhydrolasen können darüber hinaus durch das Entfernen von Pilling und Mikrofibrillen zur Farberhaltung und zur Erhöhung der Weichheit des Textils beitragen. Zur Bleiche bzw. zur Hemmung der Farbübertragung können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen.

Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen. Als Cellulasen werden vorzugsweise Cellobiohydrolasen, Endoglucanasen und -Glucosidasen, die auch Cellobiasen genannt werden, bzw. Mischungen aus diesen eingesetzt. Da sich verschiedene Cellulase-Typen durch ihre CMCase- und Avicelase-Aktivitäten unterscheiden, können durch gezielte Mischungen der Cellulasen die gewünschten Aktivitäten eingestellt werden.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Bevorzugte erfindungsgemäße Mittel enthalten Enzyme, vorzugsweise in Form flüssiger und/oder fester Enzymzubereitungen, in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 8 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel.

### Farbstoffe

Um den ästhetischen Eindruck der Wasch- und Reinigungsmittel zu verbessern, können sie mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe

Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber Textilfasern, um diese nicht anzufärben.

Bevorzugt für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmitteln sind alle Färbemittel, die im Reinigungsprozeß oxidativ zerstört werden können sowie Mischungen derselben mit geeigneten blauen Farbstoffen, sog. Blautönern. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen Färbemittel einzusetzen, die in Wasser oder bei Raumtemperatur in flüssigen organischen Substanzen löslich sind. Geeignet sind beispielsweise anionische Färbemittel, z.B. anionische Nitrosofarbstoffe. Ein mögliches Färbemittel ist beispielsweise Naphtholgrün (Colour Index (CI) Teil 1: Acid Green 1; Teil 2: 10020), das als Handelsprodukt beispielsweise als Basacid® Grün 970 von der Fa. BASF, Ludwigshafen, erhältlich ist, sowie Mischungen dieser mit geeigneten blauen Farbstoffen. Als weitere Färbemittel kommen Pigmosol® Blau 6900 (CI 74160), Pigmosol® Grün 8730 (CI 74260), Basonyl® Rot 545 FL (CI 45170), Sandolan® Rhodamin EB400 (CI 45100), Basacid® Gelb 094 (CI 47005), Sicovit® Patentblau 85 E 131 (CI 42051), Acid Blue 183 (CAS 12217-22-0, CI Acidblue 183), Pigment Blue 15 (CI 74160), Supranol® Blau GLW (CAS 12219-32-8, CI Acidblue 221)), Nylosan® Gelb N-7GL SGR (CAS 61814-57-1, CI Acidyellow 218) und/oder Sandolan® Blau (CI Acid Blue 182, CAS 12219-26-0) zum Einsatz.

Bei der Wahl des Färbemittels muß beachtet werden, daß die Färbemittel keine zu starke Affinität gegenüber den textilen Oberflächen und hier insbesondere gegenüber Kunstfasern aufweisen. Gleichzeitig ist auch bei der Wahl geeigneter Färbemittel zu berücksichtigen, daß Färbemittel unterschiedliche Stabilitäten gegenüber der Oxidation aufweisen. Im allgemeinen gilt, daß wasserunlösliche Färbemittel gegen Oxidation stabiler sind als wasserlösliche Färbemittel. Abhängig von der Löslichkeit und damit auch von der Oxidationsempfindlichkeit variiert die Konzentration des Färbemittels in den Wasch- oder Reinigungsmitteln. Bei gut wasserlöslichen Färbemitteln, z.B. dem oben genannten Basacid® Grün oder dem gleichfalls oben genannten Sandolan® Blau, werden typischerweise Färbemittel-Konzentrationen im Bereich von einigen  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-% gewählt. Bei den auf Grund ihrer Brillanz insbesondere bevorzugten, allerdings weniger gut wasserlöslichen Pigmentfarbstoffen, z.B. den oben genannten Pigmosol®-Farbstoffen, liegt die geeignete Konzentration des Färbemittels in Wasch- oder Reinigungsmitteln dagegen typischerweise bei einigen  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  Gew.-%.

### Duftstoffe

Duftstoffe werden den Mitteln im Rahmen der vorliegenden Erfindung zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung des



Produkts ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen.

Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

### Korrosionsschutzmittel

Reinigungsmittel, für das maschinelle Geschirrspülen, können zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin,

Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats sowie den Mangankomplexen



$[\text{Me-MeTACN}]\text{Mn}^{\text{III}}(\text{m-0})(\text{m-0Ac})_2\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Me-MeTACN})]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$ , wobei Me-TACN für 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan und Me-MeTACN für 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan steht. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die zusätzlich mindestens ein Silberschuttmittel ausgewählt aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole, vorzugsweise Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,05 bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel können beispielsweise als Pulver, Granulate oder Tabletten bereitgestellt werden. Solche Mittel enthalten die wirkstoffhaltige Polymermatrix vorzugsweise in partikulärer Form, die dem Mittel bzw. den zu verpressenden Vorgemischen zugemischt wird. Erfindungsgemäß bevorzugte Zusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie die wirkstoffhaltige Polymermatrix in partikulärer Form enthalten, wobei die wirkstoffhaltige Polymermatrix vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von höchstens 500 µm aufweist.

Daneben können auch Tabletten mit zusätzlichen optischen Merkmalen hergestellt werden, beispielsweise Muldentabletten, die einen separaten Kern enthalten. Hier sind erfindungsgemäße Zusammensetzungen bevorzugt, die die wirkstoffhaltige Polymermatrix als Formkörper enthalten, der vorzugsweise durch Extrudieren, Gießen, Spritzgießen, Blasformen oder Ziehen der wirkstoffhaltigen Polymermatrix hergestellt ist.

Wie bereits oben erwähnt, kann die wirkstoffhaltige Polymermatrix auch als Verpackung für maschinelle Geschirrspülmittel oder Teil davon genutzt werden. Hier sind Zusammensetzungen bevorzugt, die die wirkstoffhaltige Polymermatrix als Umhüllung enthalten, die vorzugsweise

durch Spritzgießen, Blasformen, Tiefziehen, Kalandrieren, Kaltwalzen oder durch Beschichten der Zusammensetzung mittels Coatingverfahren hergestellt ist.

Weitere Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ein Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine, gekennzeichnet durch das In-Kontakt-Bringen der Glaswaren mit Wasch- und/oder Spülwasser, das eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthält, sowie ein Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine, das dadurch gekennzeichnet ist, daß im Inneren der Geschirrspülmaschine an einer für das Wasch- und/oder Spülwasser zugänglichen Stelle eine erfindungsgemäße Zusammensetzung bereitgestellt wird

### Patentansprüche

1. Verwendung einer wirkstoffhaltigen Polymermatrix, mit einem Gehalt an wenigstens einem Agens, das aus der Matrix freigesetzt werden kann und das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, zur Freisetzung des (der) für den Korrosionsschutz der Glaswaren wirksamen Agens (Agentien) aus der Polymermatrix in den Reinigungs- und/oder Spülvorgängen der Geschirrspülmaschine.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix ein oder mehrere wasserlösliche(s) Polymer(e) umfaßt.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die für den Korrosionsschutz wirksame(n) Agens (Agentien), aus der Gruppe der Verbindungen von Zink, Aluminium, Silicium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirkonium, Mangan und/oder Lanthan stammt (stammen).
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die für den Korrosionsschutz wirksame(n) Agens (Agentien), aus der Gruppe der wasserunlöslichen Verbindungen von Zink, Aluminium, Silicium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirkonium, Mangan und/oder Lanthan stammt (stammen), wobei die Oxide der genannten Metalle bevorzugt und unter diesen Zinkoxid besonders bevorzugt ist.
5. Zusammensetzung zur Verwendung in einer Geschirrspülmaschine, enthaltend eine wirkstoffhaltige Polymermatrix, mit einem Gehalt an wenigstens einem Agens, das aus der Matrix freigesetzt werden kann und das in der Lage ist, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, zur Freisetzung des (der) für den Korrosionsschutz der Glaswaren wirksamen Agens (Agentien) aus der Polymermatrix in den Reinigungs- und/oder Spülvorgängen der Geschirrspülmaschine.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix
  - a) 5 bis 99,5 Gew.-% eines oder mehrerer Polymere,
  - b) 0,5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Agentien, die in der Lage sind, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen,
  - c) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffeumfaßt.



7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix 7,5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 12,5 bis 85 Gew.-%, weiter bevorzugt 15 bis 82,5 Gew.-% und insbesondere 20 bis 80 Gew.-% eines oder mehrerer Polymere umfaßt, wobei sich die Gewichtsangaben auf die wirkstoffhaltige Polymermatrix beziehen.
8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix 1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 70 Gew.-%, weiter bevorzugt 2,5 bis 60 Gew.-% und insbesondere 3 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Agentien, die in der Lage sind, Korrosionsschutz für Glaswaren bei Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine bereitzustellen, umfaßt, wobei sich die Gewichtsangaben auf die wirkstoffhaltige Polymermatrix beziehen.
9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix ein oder mehrere wasserunlösliche Polymere aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polystyrol, Polyethylenterphthalat, Polycarbonat, Polyvinylchlorid, der Polyurethane, der Polyamide sowie deren Mischungen umfaßt.
10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermatrix ein oder mehrere wasserlösliche Polymere umfaßt, wobei das bzw. die wasserlösliche(n) Polymer(e) vorzugsweise ausgewählt ist/sind aus:
  - i) Polyacrylsäuren und deren Salzen
  - ii) Polymethacrylsäuren und deren Salzen
  - iii) Polyvinylpyrrolidon,
  - iv) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymeren,
  - v) Celluloseethern
  - vi) Polyvinylacetaten, Polyvinylalkoholen und ihren Copolymeren
  - vii) Pfropfcopolymeren aus Polyethylenglykolen und Vinylacetat
  - viii) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
  - ix) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
  - x) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymeren und deren Salzen
  - xi) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymeren und deren Salzen
  - xii) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymeren und deren Salzen
  - xiii) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymeren und deren Salzen

- xiv) Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymeren und deren Salzen
- xv) Copolymeren aus
  - xv-i) ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
  - xv-ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und deren Salzen
- xvi) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- xvii) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze
- xviii) Methacrylolethylbetain/Methacrylat-Copolymere
- xix) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere
- xx) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere
- xxi) Pfropfpolymeren aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglykolen
- xxii) gepropften Copolymeren aus der Copolymerisation von
  - xxii-i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
  - xxii-ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
- xxiii) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymeren:
  - xxiii-i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
  - xxiii-ii) ungesättigte Carbonsäuren,
  - xxiii-iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C<sub>8-18</sub>-Alkohols.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung, 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 30 Gew.-% und insbesondere 2,5 bis 20 Gew.-% der wirkstoffhaltigen Polymermatrix enthält.

12. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie insgesamt und bezogen auf die Gesamtmasse der Zusammensetzung mindestens eine aus der Gruppe der Verbindungen von Zink, Aluminium, Silicium, Zinn, Magnesium, Calcium, Strontium, Titan, Zirkonium, Mangan und/oder Lanthan stammende Substanz in Mengen von

0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, enthält.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Zinksalz enthält, wobei die Zusammensetzung vorzugsweise Zink in oxidiert Form in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere von 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthält.
14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie die wirkstoffhaltige Polymermatrix in partikulärer Form enthält, wobei die wirkstoffhaltige Polymermatrix vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von höchstens 500 µm aufweist.
15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie die wirkstoffhaltige Polymermatrix als Formkörper enthält, der vorzugsweise durch Extrudieren, Gießen, Spritzgießen, Blasformen oder Ziehen der wirkstoffhaltigen Polymermatrix hergestellt ist.
16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie die wirkstoffhaltige Polymermatrix als Umhüllung enthält, die vorzugsweise durch Spritzgießen, Blasformen, Tiefziehen, Kalandrieren, Kaltwalzen oder durch Beschichten der Zusammensetzung mittels Coatingverfahren hergestellt ist.
17. Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine, gekennzeichnet durch das In-Kontakt-Bringen der Glaswaren mit Wasch- und/oder Spülwasser, das eine wirksame Menge einer Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 7 bis 14 enthält.
18. Verfahren zur Hemmung der Korrosion von Glaswaren in Reinigungs- und/oder Spülvorgängen einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß im Inneren der Geschirrspülmaschine an einer für das Wasch- und/oder Spülwasser zugänglichen Stelle eine Zusammensetzung gemäß den Ansprüchen 7 bis 14, bereitgestellt wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05603

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/00 C11D3/37 C11D3/02 C11D3/12 C11D3/20  
C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 383 480 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August 1990 (1990-08-22) page 3, line 31 -page 4, line 28 page 7, line 19 - line 24 ---	1-18
X	EP 0 383 482 A (PROCTER & GAMBLE) 22 August 1990 (1990-08-22) cited in the application page 3, line 16 -page 4, line 13 page 7, line 8 - line 46 -----	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2003

Date of mailing of the international search report

19/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrecht, D



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/05603

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0383480	A	22-08-1990	US 4908148 A	13-03-1990
			AT 121449 T	15-05-1995
			AU 639901 B2	12-08-1993
			AU 4934490 A	16-08-1990
			CA 2009049 A1	13-08-1990
			DE 69018666 D1	24-05-1995
			DE 69018666 T2	30-11-1995
			DK 383480 T3	04-09-1995
			EP 0383480 A1	22-08-1990
			ES 2071006 T3	16-06-1995
			HK 1006177 A1	12-02-1999
			JP 2695268 B2	24-12-1997
			JP 3014899 A	23-01-1991
			NZ 232478 A	25-02-1992
<hr/>				
EP 0383482	A	22-08-1990	US 4917812 A	17-04-1990
			AT 141322 T	15-08-1996
			AU 639684 B2	05-08-1993
			AU 4934390 A	16-08-1990
			CA 2009048 A1	13-08-1990
			DE 69028028 D1	19-09-1996
			DE 69028028 T2	06-03-1997
			EP 0383482 A2	22-08-1990
			ES 2090092 T3	16-10-1996
			JP 2289700 A	29-11-1990
			NZ 232479 A	23-12-1992
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05603

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D3/00 C11D3/37 C11D3/02 C11D3/12 C11D3/20  
C11D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 383 480 A (PROCTER & GAMBLE) 22. August 1990 (1990-08-22) Seite 3, Zeile 31 -Seite 4, Zeile 28 Seite 7, Zeile 19 - Zeile 24 ---	1-18
X	EP 0 383 482 A (PROCTER & GAMBLE) 22. August 1990 (1990-08-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 16 -Seite 4, Zeile 13 Seite 7, Zeile 8 - Zeile 46 -----	1-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* & \* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrecht, D

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/05603

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0383480 A	22-08-1990	US 4908148 A	13-03-1990
		AT 121449 T	15-05-1995
		AU 639901 B2	12-08-1993
		AU 4934490 A	16-08-1990
		CA 2009049 A1	13-08-1990
		DE 69018666 D1	24-05-1995
		DE 69018666 T2	30-11-1995
		DK 383480 T3	04-09-1995
		EP 0383480 A1	22-08-1990
		ES 2071006 T3	16-06-1995
		HK 1006177 A1	12-02-1999
		JP 2695268 B2	24-12-1997
		JP 3014899 A	23-01-1991
		NZ 232478 A	25-02-1992
EP 0383482 A	22-08-1990	US 4917812 A	17-04-1990
		AT 141322 T	15-08-1996
		AU 639684 B2	05-08-1993
		AU 4934390 A	16-08-1990
		CA 2009048 A1	13-08-1990
		DE 69028028 D1	19-09-1996
		DE 69028028 T2	06-03-1997
		EP 0383482 A2	22-08-1990
		ES 2090092 T3	16-10-1996
		JP 2289700 A	29-11-1990
		NZ 232479 A	23-12-1992

